JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER,
H. WIELAND UND A. WINDAUS

BAND **466.**

MIT 8 FIGUREN IM TEXT UND 6 TAFELN.

1928

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1928.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

Inhalt des 466. Bandes.

Seite

Kurt Hess und Noah Ljubitsch, Zur Charakterisierung von Cellulosepräparaten mittels der Drehwertsmethode. XXXII. Mitteilung über Cellulose. Mit 2 Figuren im Text 1

Kurt Hess und Max Lüdtke, Isolierung von Mannan und Xylan aus Sulfitzellstoff (Fichte). III. Mitteilung über Begleitstoffe der Cellulose. Mit 3 Figuren auf Tafel I 18

Max Lüdtke, Zur Kenntnis der pflanzlichen Zellmembran. IV. Mitteilung über Begleitstoffe der Cellulose von Kurt Hess und Mitarbeitern. Mit 2 Figuren im Text und 5 Figuren auf Tafel II 27

Kurt Hess, Max Lüdtke und Herbert Rein, Über Cellulose aus jungen Trieben und altem Kernholz. V. Mitteilung über Begleitstoffe der Cellulose. Mit 7 Figuren auf Tafel III und IV 58

Fritz Micheel und Watroslav Reich, Über den Nachweis einer Fremdsubstanz in Cellulosefasern. II. XXXIII. Mitteilung über Cellulose von Kurt Hess und Mitarbeitern . 73

Kurt Hess, Carl Trogus und Hermann Friese, Über Trimethylcellulose. Mit 1 Figur im Text und 5 Figuren auf Tafel V 80

Kurt Hess und Alexander Müller, Über krystallisierte Triäthylcellulose. II. XXXV. Mitteilung über Cellulose. Mit 2 Figuren auf Tafel VI 94

Kurt Hess und Fritz Micheel, Über Anhydride der 2,3,6-Trimethylglucose. IV. Mitteilung zur Kenntnis von O-Brücken in Zuckern 100

F. Micheel und O. Littmann, Über ein Verfahren zur Bestimmung der α- oder β-Konfiguration von Disacchariden. V. Mitteilung zur Kenntnis von O-Brücken in Zuckern von Kurt Hess und Mitarbeitern. Mit 1 Figur im Text 115

Fritz Reindel, Über das Ergosterin der Hefe. III 131

H. Fischer, H. Friedrich, W. Lamatsch und K. Morgenroth, Synthesen von Koproporphyrin I und II, sowie Mesoporphyrin II, V und XII 147

H. Fischer und A. Kirstahler, Synthese des Deuterohämins und Deuteroporphyrins 178

H. Fischer und A. Treibs, Zur Kenntnis der Chlorophylle. I. Über Ätioporphyrine aus Blatt- und Blutfarbstoff-Porphyrinen 188

Digitized by Google

Seite
H. Fischer, A. Treibs und H. Helberger, Über Rhodine und Verdine 243
Alfred Treibs und Erwin Wiedemann, Über Chlorophyll. Mit 2 Figuren im Text 264
Berichtigung 291

Alphabetisches Autorenregister.

Fischer, H., H. Friedrich, W. Lamatsch und K. Morgenroth 147.
Fischer, H., und A. Kirstahler 178.
Fischer, H., und A. Treibs 188.
Fischer, H., A. Treibs und H. Helberger 243.
Friedrich, H., siehe H. Fischer.
Friese, H., siehe K. Hess.
Helberger, H., siehe H. Fischer.
Hess, K., und N. Ljubitsch 1.
Hess, K., und M. Lüdtke 18.
Hess, K., M. Lüdtke und H. Rein 58.
Hess, K., und F. Micheel 100.
Hess, K., und A. Müller 94.
Hess, K., C. Trogus und H. Friese 80.
Kirstahler, A., siehe H. Fischer.
Lamatsch, W., siehe H. Fischer.
Littmann, O., siehe F. Micheel.
Ljubitsch, N., siehe K. Hess.
Lüdtke, M. 27.
Lüdtke, M., siehe K. Hess.
Micheel, F., siehe K. Hess.
Micheel, F., und O. Littmann 115.
Micheel, F., und W. Reich 73.
Morgenroth, K., siehe H. Fischer.
Müller, A., siehe K. Hess.
Reich, W., siehe F. Micheel.
Rein, H., siehe K. Hess.
Reindel, F. 131.
Treibs, A., siehe H. Fischer.
Treibs, A., und E. Wiedemann 243.
Trogus, C., siehe K. Hess.
Wiedemann, E., siehe A. Treibs.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

466. Band

[Mitteilungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie.[1])]

(Eingelaufen am 26. Juli 1927.)

Zur Charakterisierung von Cellulosepräparaten mittels der Drehwertsmethode;

von *Kurt Hess* und *Noah Ljubitsch.*

(XXXII.[2]) Mitteilung über Cellulose.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

Vor kurzem haben E. Hägglund und F. W. Klingstedt[3]) die Drehwertsbestimmung in Kupferamminlösung[4]) zur Charakterisierung eines Mannan und Xylan enthaltenden Zellstoffes herangezogen. Von dem Zellstoff wurden einerseits im rohen Zustand, andererseits nach einmaliger Extraktion mit 17,5-proc. Natronlauge Drehwertskurven mit einer Grundkonzentration von 4 mg-Mol Kupfer bzw. Cellulose in 100 ccm Lösung bestimmt und diese mit der entsprechend ermittelten Drehwertskurve eines Baumwollpräparates verglichen. Die Autoren finden eine „fast vollkommene Übereinstimmung der Drehwertskurven untereinander". Mit der Drehwertskurve von reiner Cellulose aus oft umgefälltem und krystallisierbarem Cellulosediacetat

[1]) Bei den vorliegenden Untersuchungen kamen zum Teil Mittel zur Verwendung, die wir den Bayrischen Stickstoffwerken verdankten. Wir möchten Herrn Geheimrat N. Caro auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

[2]) XXXI. Mitteilung K. Hess u. N. Ljubitsch, B. 61, 1460 (1928).

[3]) A. 459, 26 (1927).

[4]) K. Hess, E. Messmer u. N. Ljubitsch, A. 444, 287 (1925).

Digitized by Google

verglichen, liegen die Drehwerte tiefer. Für den rohen Zellstoff soll die durchschnittliche Abweichung von unserem Standardpräparat +5,16 Proc.[1]), für den gereinigten (mannan- und xylanfreien) +7,49 Proc., und für das Baumwollpräparat +7,68 Proc. betragen. Die Autoren kommen daraus zu der Folgerung, daß „aus den Drehwertsmessungen die Homogenität und der Reinheitsgrad des Zellstoffs gar nicht oder nur schlecht beurteilt werden kann".

Wir hatten mit der polarimetrischen Methode bessere Erfahrungen gemacht. Früher war festgestellt worden[2]), daß chemisch reine Cellulosepräparate unter gleichen Bedingungen eine durchschnittliche Übereinstimmung der Drehwertskurven von etwa ± 1 Proc. geben. Inzwischen ist die Drehwertsmethode von uns bei zahlreichen Gelegenheiten zur Beurteilung von Cellulose verwendet worden[3]), wobei sich gezeigt hat, daß bei vollkommener Vermeidung von Luftzutritt während der Auflösung, Filtration, evtl. Füllung der Drehrohre usw. — klare Lösungen und Messung in genügend langem Drehrohr ($l = 5$ oder 10 cm) vorausgesetzt — diese Fehlergrenze noch enger wird. Differenzen von der Größenordnung, wie sie Hägglund und Klingstedt zwischen den Drehwertskurven von Cellulosepräparaten und der unseres Standardpräparates aus Acetylcellulose angeben (+7,5 Proc.), sind nach unseren Erfahrungen nur an weitgehend chemisch abgebauten Cellulosen, z. B. bei gewissen „Hydrocellulosen"[4]) und „Oxycellulosen"[5]) zu beobachten. Sie verschwinden in dem Maße, in dem diesen Präparaten die Nichtcelluloseanteile durch Reinigungsoperationen (Extraktion mit verdünntem Alkali, Bicarbonatlösung usw.) entzogen werden.

---

[1]) Man gibt wohl am besten [vgl. dagegen A. 444, 305 (1925)] die Abweichung mit dem Vorzeichen an, nach dem der Drehwert hin verschoben ist, also im vorliegenden Fall mit +.

[2]) K. Hess, E. Messmer u. N. Ljubitsch, A. 444, 304/305 (1925).

[3]) K. Hess u. G. Katona, A. 455, 214 (1927); M. Lüdtke, A. 456, 203 (1927); K. Hess u. W. Komarewsky, Z. Ang. 41, 541 (1928); vgl. auch die folgenden Abhandlungen.

[4]) A. 444, 305 (1925). [5]) A. 455, 216/217 (1927).

Digitized by Google

Tabelle 1.[1])

mg-Mol Cu	mg-Mol $C_6H_{10}O_5$	Standardcellulose (Fig. 1, Kurve 1) $-\alpha_1^{19}$ [2])	Baumwolle Häggglund (Fig. 1, Kurve 2) $-\alpha_2^{19}$	α_2/α_1	Zellstoff roh (Fig. 1, Kurve 4) $-\alpha_4^{19}$	α_4/α_1	„α-Cellulose" aus rohem Zellstoff (Fig. 1, Kurve 3) $-\alpha_3^{19}$	α_3/α_1	Nahezu reiner Zellstoff aus Rohzellstoff nach 8mal. Extraktion mit 8 Proc. NaOH (fällt in Fig. 1 mit Kurve 2 zusammen) $-\alpha^{19}$	α/α_1
4,00	0,90	0,72	0,71	0,99	0,65	0,90	0,70	0,97	0,71	0,99
4,00	1,80	1,38	1,35	0,98	1,27	0,92	1,32	0,96	1,36	0,99
4,00	2,70	1,95	1,91	0,98	1,79	0,92	1,86	0,95	1,91	0,98
4,00	3,60	2,41	2,38	0,99	2,21	0,92	2,30	0,95	2,37	0,98
4,00	4,41	—	—	—	2,48	—	2,57	—	—	—
4,00	4,46	—	2,73	—	—	—	—	—	—	—
4,00	4,50	2,76	—	—	—	—	—	—	2,71	0,98
3,50	4,00	2,40	—	—	—	—	—	—	—	—
3,55	4,00	—	—	—	—	—	—	—	2,36	—
3,58	4,00	—	2,40	—	—	—	—	—	—	—
3,63	4,00	—	—	—	2,23	—	2,32	—	—	—
4,00	4,00	2,59	2,55	0,98	2,35	0,91	2,47	0,95	2,53	0,98
4,50	4,00	2,75	2,72	0,99	2,51	0,92	2,62	0,95	2,70	0,98
5,50	4,00	2,98	2,97	1,00	2,77	0,93	2,89	0,97	2,96	0,99
6,50	4,00	3,16	3,13	0,99	2,94	0,93	3,04	0,96	3,13	0,99
7,50	4,00	3,28	3,26	0,99	3,06	0,93	3,17	0,96	3,25	0,99
9,50	4,00	3,45	3,40	0,99	3,20	0,93	3,34	0,97	3,41	0,99
11,50	4,00	3,54	3,51	0,99	3,28	0,93	3,42	0,97	3,50	0,99
13,50	4,00	3,58	3,55	0,99	3,34	0,93	—	—	—	—
13,55	4,00	—	—	—	—	—	3,47	0,97	3,56	0,99

[1]) Bei der von uns befolgten Herstellung der Lösungen durch Mischen von 4 Ausgangslösungen [vgl. dazu A. 435, 25ff. (1923); N. Ljubitsch, Diss. Berlin 1926, S. 29 sowie Versuchsteil dieser Abhandlung S. 14ff.] sind wegen eines mitunter etwas schwankenden Kupfergehaltes dieser Ausgangslösungen geringe Abweichungen der Konzentrationen bei vergleichenden Messungsreihen nicht zu vermeiden.

[2]) Umgerechnet von bei 17° beobachteten Drehwerten nach Ph. Ch. 126, 410 (1927); die Drehwerte beziehen sich alle auf die Rohrlänge von 5 cm.

Digitized by Google

Für die Ergebnisse von Hägglund und Klingstedt bestand daher die Möglichkeit, daß entweder alle von ihnen gemessenen Cellulosepräparate noch mit Nichtcellulosestoffen verunreinigt waren, die den Drehwert der Präparate in Kupferlösung in dem angegebenen Umfang nach der positiven Seite verschieben, oder daß das Drehwertsverfahren nicht mit den notwendigen Vorsichtsmaßregeln zur Anwendung gekommen ist, die für eine stichhaltige Beurteilung der verglichenen Cellulosepräparate unbedingt erforderlich sind.[1])

Zur Klarstellung der von Hägglund und Klingstedt mitgeteilten Ergebnisse haben wir dieselben Präparate untersucht, die diesen Autoren zur Verfügung standen.[2])

Die Drehwertsreihen wurden wie bei Hägglund und Klingstedt mit einer Grundkonzentration von 4 mg-Mol Kupfer bzw. Cellulose in 100 ccm Lösung bestimmt und sind alle bei 19° gemessen. In Fig. 1 entspricht Kurve 1 unserer Standardcellulose, Kurve 2 der uns übersandten Baumwolle. Die mittlere prozentuale Abweichung von der Standardcellulose beträgt +1,01 Proc. (gegenüber +7,68 Proc. bei Hägglund und Klingstedt). Kurve 4 entspricht dem rohen Zellstoff. Die mittlere Abweichung von der Standardcellulose ist +7,61 Proc. (gegenüber + 5,16 Proc. bei H. u. K.). Kurve 3 entspricht dem Zellstoff nach einmaliger Behandlung mit 17,5-proc. Natronlauge, also annähernd der sogenannten „α-Cellulose“[3]); diese Kurve weicht durchschnittlich um 3,74 Proc. von der Drehwertskurve der Standardcellulose ab (gegenüber +7,49 Proc. bei H. u. K.).

Aus diesen Messungen geht hervor, daß die übersandte Baumwolle nahezu reine Cellulose ist. Die Differenz der mittleren Abweichung von +1,01 Proc. von unserer Standardcellulose kann dahingehend beurteilt werden, daß nur eine geringe Menge von Nichtcellulosestoffen den Drehwert eine Kleinigkeit nach der positiven Seite verschiebt. Dem-

[1]) Die Herren Hägglund u. Klingstedt weisen in A. 459, 30 (1927), Anm. 1 ihrer Abhandlung selbst auf diese Möglichkeit hin.

[2]) Wir danken Herrn Kollegen Hägglund für die Zusendung seines Baumwollpräparates und Herrn Dr. Opfermann für die Beschaffung einer Probe des Zellstoffs (Fichte), der auch den Kollegen in Finnland zur Verfügung gestellt worden war.

[3]) „α-Cellulose“ wird durch Behandeln mit 17,5 gewichtsprocentiger Natronlauge bestimmt (vgl. C. G. Schwalbe u. R. Sieber, Chemische Betriebskontrolle, J. Springer, Berlin 1922, S. 221).

Digitized by Google

gegenüber ist der untersuchte Zellstoff durch wesentlichere Mengen von Fremdstoffen verunreinigt, die den Drehwert um 7,61 Proc. nach der positiven Seite hin verschieben. Die Kurve der „α-Cellulose“ mit einer Abweichung von + 3,74 Proc. zeigt, daß bei der einmaligen Behandlung des Zellstoffs mit 17,5-proc. Alkali ein Teil dieser Stoffe (aber nicht alle!) entfernt worden sind. Die Gesamtheit der Nichtcellulosestoffe läßt sich durch mehrmalige Behandlung

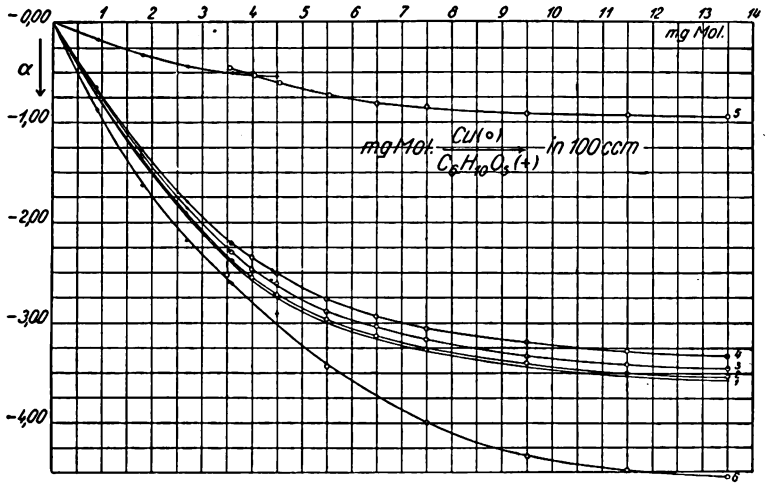


Fig. 1.

mit Alkali entfernen. Wir haben den Rohzellstoff 8mal hintereinander mit 8-proc. Natronlauge[1]) bei Raumtemperatur extrahiert und erhielten ein Präparat, dessen Drehwertskurve nur noch eine mittlere Abweichung von +1,33 Proc. von der Standardcellulose zeigt. Diese Drehwertskurve stimmt also praktisch schon nahezu mit der der untersuchten Baumwolle überein.[2]) Die beiden Drehwertskurven fallen in Fig. 1 zusammen (Kurve 2). Tab. 1 vereinigt zur

[1]) Es genügt also dafür eine wesentlich schwächere Lauge als für die Bestimmung von „α-Cellulose“ üblich ist, was gelegentlich von Vorteil sein kann.

[2]) Bei nochmaliger Behandlung dieses Präparates mit 17,5 gewichtsprozentiger Natronlauge war der Drehwert exakt übereinstimmend mit

Digitized by Google

genauen Beurteilung alle beobachteten Drehwerte von Baumwolle, Zellstoff verschiedener Reinheitsgrade und Standardcellulose (aus umkrystallisiertem Cellit).

Aus der Untersuchung geht hervor, daß die Auffassung Hägglunds, aus Drehwertsmessungen könne „Homogenität und Reinheitsgrad des Zellstoffs gar nicht oder nur schlecht" beurteilt werden, *nicht* zutrifft.

Wir müssen im Gegenteil fordern, daß das Drehwertsverfahren im vorliegenden Fall empfindlicher ist als die Bestimmung der Zucker Mannose und Xylose nach der Hydrolyse des Zellstoffs; denn dieses Verfahren führt Hägglund und Klingstedt[1]) zu der Auffassung, daß nach einmaliger Behandlung des Zellstoffs mit 17-proc. Natronlauge die Begleitstoffe quantitativ abgetrennt worden seien, während der Vergleich der Kurve 3 mit den Kurven 2 bzw. 1 in Fig. 1 eindeutig zeigt, daß dies noch nicht der Fall ist. Solche Präparate lassen auch noch an einzelnen Fasern das für nicht chemisch einheitliche Fasern charakteristische Quellungsbild (vgl. übernächste Mitteilung) erkennen. Die Reaktion mit alkoholischer Phloroglucin–Salzsäure ist indessen gar nicht mehr oder höchstens nur ganz schwach zu erkennen.

Unsere erneuten Versuche stehen in Übereinstimmung mit den früheren über das polarimetrische Verhalten eines Sulfitzellstoffs. Damals war nur kurz angegeben worden, daß der Zellstoff durch Behandlung mit verdünntem Alkali und Calciumhypochlorit gereinigt worden ist. Daß dann trotz eines α-Cellulosegehaltes von nur 88—89 Proc. die Drehwertskurve für reine Cellulose erhalten worden ist, war den Herren Hägglund und Klingstedt aufgefallen und Anlaß für ihre Untersuchung gewesen. Wir hatten damals gefolgert, daß die Anteile, die bei der α-Cellulosebestimmung in Lösung gehen, keineswegs nur Fremdstoffe sein müssen, sondern alkalilösliche Cellulose enthalten können. Um die

---

dem des Standardpräparates $\alpha^{19} = -3{,}43°$ (4,0 mg-Mol $C_6H_{10}O_5$, 10 mg-Mol $Cu(OH)_2$). Vgl. dazu S. 7.

[1]) Pappers- o. Trävarutidskr. för Finland 1927, Heft 5.

Digitized by Google

frühere Folgerung nochmals zu prüfen, haben wir das nach 8 maliger Behandlung mit 8-proc. Natronlauge gewonnene Zellstoffpräparat, das der Drehwertskurve 2 (Fig. 1) entspricht und das demnach reiner Cellulose sehr nahe kommt, unter den Bedingungen der α-Cellulosebestimmung behandelt. Die Bestimmung ergab 92—93 Proc. „α-Cellulose". Daraus geht erneut hervor, daß bei der α-Cellulosebestimmung Cellulose mit in die Alkalilauge geht. Mannan und Xylan werden nur dann mit abgeführt, wenn sie nicht durch erschöpfendes Behandeln mit verdünnteren Alkalilaugen (2n) vorher entfernt worden sind.

Hägglund und Klingstedt führen in ihrer Mitteilung aus, daß unser Drehwertsverfahren als Charakterisierungsmittel für Cellulose deshalb von eingeschränkter Bedeutung sei, weil Nichtcellulosestoffe in einem Cellulosepräparat den Drehwert in Kupferamminlösung so beeinflussen könnten, daß bei geeigneten Mischungsverhältnissen der für Cellulose charakteristische Betrag erreicht wird (z. B. ein in Kupferamminlösung stark negativ drehendes Xylan und ein entsprechend positiv drehendes Mannan). Es ist selbstverständlich zuzugeben, daß dies unter gewissen Umständen der Fall sein könnte. Der Drehwert von Cellulose in Kupferamminlösung ist in dieser Beziehung nicht anders zu bewerten wie jede andere Konstante einer Substanz, die in ihrer Eindeutigkeit durch zufällige Durchschnittswerte zweier oder mehrerer Fremdkörper gefährdet ist.

Als Fremdkörper kommen im vorliegenden Fall ein *Mannan* und ein *Xylan* in Frage. Um das polarimetrische Verhalten dieser Kohlenhydrate in Kupferamminlösung kennen zu lernen, haben wir beide isoliert (vgl. folgende Abhandlung). Für das Mannan hat sich ergeben, daß es bei der Natronlaugenkonzentration, bei der die Drehwertskurven von Cellulose ausgeführt werden[1]), in Kupferamminlösung unlöslich ist; es fällt aus Kupferamminlösung durch Natriumhydroxyd bei einer Konzentration bis zu 20 mg-Mol/100 ccm aus, so daß eine Drehwertskurve von

[1]) K. Hess u. E. Messmer, A. 435, 7 (1923) und spätere Mitteilungen.

Digitized by Google

Mannan nur bei Abwesenheit von Alkali durchgeführt werden kann. (Über das Verhalten des Mannans bei der Durchführung der Drehwertskurve des Zellstoffs vgl. unten.) Der Drehwert des Xylans in Kupferamminlösung wird durch Alkali dieser Konzentration gar nicht oder nur wenig beeinflußt.

Die Kompensierung von Mannan und Xylan im Sinne Hägglunds zum Drehwert der Cellulose könnte also nur unter Verhältnissen in Frage kommen, die bei den von uns zur Charakterisierung von Cellulose gewählten nicht zutreffen.

Setzt man sich darüber hinweg und bestimmt das Mengenverhältnis, bei dem sich Mannan und Xylan in Kupferamminlösung zum Drehwert der Cellulose bei Abwesenheit von Alkali[1]) kompensieren, so ergibt sich dieses etwa zu 5 Teilen Xylan und 1 Teil Mannan. Wie aus dem verschiedenen Verlauf[2]) der Mannankurve (vgl. Kurve 5 in Fig. 1) gegenüber dem Verlauf der Xylankurve (Kurve 6 in Fig. 1) ohne weiteres hervorgeht, bezieht sich streng genommen bei diesem Verhältnis die Kompensierung nur auf einen einzigen Drehwert. Das bestätigt sich durch folgenden Verdünnungsversuch:

Zu einer Lösung von 12 mg-Mol Kupfer und 1000 mg-Mol Ammoniak in 100 ccm wurden gegeben:

	8,3 mg-Mol Xylan (ber. auf $C_6H_{10}O_5$) und 1,7 mg-Mol Mannan	10 mg-Mol Cellulose
$\alpha^{22}_{435,8}$	$-7{,}55^\circ$	$-7{,}51^\circ$

nach dem Verdünnen mit 17-proc. Ammoniak auf 500 ccm:

$\alpha^{22}_{435,8}$	$-0{,}96^\circ$ ($\pm 0{,}01^\circ$)	$-0{,}87^\circ$ ($\pm 0{,}01^\circ$).

Die Abweichung der Drehwerte dieses Xylan–Mannangemisches im Verlauf einer Kurve von denen der Cellulose wird naturgemäß um so kleiner, je mehr Cellulose dem Gemisch zugegeben wird. Der Kurvenverlauf von Mannan, Xylan und Cellulose ist nicht verschieden genug, um in

[1]) Berücksichtigt man den Drehwert der Cellulose bei Gegenwart von Alkali, so wäre das Verhältnis 7 Teile Xylan : 1 Teil Mannan.

[2]) Die Verschiedenheit ist nicht groß, sie kann aber bei exakten Überlegungen nicht außer acht gelassen werden.

Digitized by Google

solchen Gemischen bei hohen Cellulosekonzentrationen gegenüber dem reiner Cellulose noch genügend hervorzutreten. Diese Möglichkeit spielt aber praktisch keine Rolle, da, wie erwähnt, bei unserem Drehwertsverfahren bei Gegenwart von 20 mg-Mol Alkali gearbeitet wird, bei der die Verhältnisse grundsätzlich anders liegen (vgl. unten).

Berücksichtigen wir außerdem den in Frage stehenden Zellstoff, in dem Mannan gegenüber Xylan überwiegt, so kann für dessen Drehwerte in Kupferamminlösung eine Kompensation von Mannan und Xylan zum Drehwert reiner Cellulose, wie Hägglund und Klingstedt vermuten, überhaupt nicht in Frage kommen. Dies geht ja bereits auch aus dem Vergleich von Kurve 1 und 4 in Fig. 1 mit aller Deutlichkeit hervor.

Nehmen wir aber an, daß gelegentlich doch einmal in einem Zellstoffpräparat Mannan und Xylan in dem Verhältnis 1:7 mit Cellulose vermischt sind, und sehen wir über den fällenden Einfluß des Alkalis auf das Mannan hinweg, so läßt sich durch *Reinigungsoperationen* leicht prüfen, ob der Drehwert reell ist oder nicht. So wie der Drehwert eines Zuckers für dessen Charakterisierung nur anerkannt werden kann, wenn er bei fortgesetzter Reinigung *konstant* bleibt, so hat auch der Drehwert für ein Cellulosepräparat in Kupferamminlösung nur dann Anspruch auf Zuverlässigkeit, wenn er bei fortgesetzter Reinigung konstant bleibt. In diesem Sinne ist bei dem oben untersuchten Zellstoff (vgl. im übrigen Versuchsteil) wie auch in allen anderen früher mitgeteilten Fällen verfahren worden.

Nachdem das Verhalten von Mannan und Xylan in Kupferamminlösung bekannt ist, läßt sich annähernd der Einfluß beurteilen, den diese Kohlehydrate unter den Bedingungen unseres Drehwertverfahrens auf den Drehwert der Cellulose im Zellstoff ausüben. Aus dem annähernd gleichartigen Verlauf der Drehwertskurven von reiner Cellulose (Kurve 1 in Fig. 1), Mannan (Kurve 5 in Fig. 1) und Xylan (Kurve 6 in Fig. 1) ist bei dem geringen Gehalt dieser Begleitstoffe im Zellstoff (nach Hägglund und

Digitized by Google

Klingstedt soll in diesem Zellstoff 1,9 Proc. Xylan und 3,2 Proc. Mannan vorliegen[1]) ein merklicher Einfluß auf den *Verlauf* der Zellstoffkurve nicht zu erwarten. Im besonderen ist dabei noch folgendes für das Mannan zu berücksichtigen.

Wir haben, wie erwähnt, festgestellt, daß reines Mannan aus Kupferamminlösungen auf Zusatz von 20 mg-Mol Natronlauge/100 ccm Lösung, also bei der in unseren polarisierten Lösungen herrschenden Natronlaugekonzentration, gefällt wird, und zwar in Form einer Kupfer–Alkaliverbindung.[2]) Bei Gegenwart von viel Cellulose, wie im vorliegenden Zellstoff, tritt Fällung *nicht* ein. Die Verbindung bleibt in fein verteiltem Zustand suspendiert, wie aus der starken Zunahme des Tyndalleffektes der alkalihaltigen Lösungen gegenüber den fast tyndallfreien Lösungen bei Abwesenheit von Natronlauge hervorgeht. Aus dem folgenden geht hervor, daß das Mannan in diesem Zustand nicht mehr an dem Drehwert der Lösung teilnimmt.

Wie früher festgestellt worden war[3]), nimmt der Drehwert von Cellulose in Kupferamminlösung auf Zusatz steigender Mengen Alkali bis zu einem Grenzwert zu, um bei weiterem Alkalizusatz annähernd konstant zu bleiben, bis schließlich die Normannverbindung[4]) ausfällt. Tab. 2 vereinigt nun vergleichsweise die Drehwerte reiner Cellulose bei steigender Alkalikonzentration mit denen des in Frage stehenden mannanhaltigen Zellstoffs unter den gleichen Bedingungen.

---

[1]) Wir halten diese Werte nicht für ganz exakt; der Xylangehalt ist nur aus dem Furfurolwert bestimmt worden; da der Zellstoff nachweislich noch Primärlamellensubstanz enthält (vgl. übernächste Abhandlung, S. 56) so stammt ein Teil des Furfurols aus dieser. Mannan ist wahrscheinlich noch in etwas größerer Menge vorhanden, als die genannten Forscher angeben.

[2]) Analog der Normannverbindung bei Cellulose.

[3]) K. Hess u. E. Messmer, A. 435, 7 (1923).

[4]) Über den bisher noch unbekannten Zusammenhang zwischen der Normannverbindung und der in Lösung vorliegenden Verbindung von Hess und Messmer haben wir uns inzwischen weitgehende Klarheit verschafft. Wir werden bald darauf zurückkommen.

Digitized by Google

Tabelle 2.

In 100 ccm Lösung waren 4 mg-Mol $C_6H_{10}O_5$, 10 mg-Mol Cu(OH)2 und 1000 mg-Mol NH_3. Dazu kamen folgende Mengen an Natronlauge.

NaOH in Mol	Cellulose $-\alpha^{20}_{435,8}$	Differenz von 3,27°	Zellstoff $-\alpha^{20}_{435,8}$	Differenz von 3,01°
0,00	3,27		3,01	
0,08	3,43	0,16	3,18	0,17
0,16	3,46	0,19	3,25	0,24
0,20	3,48	0,21	3,29	0,28
0,22	3,46	0,19	3,30	0,29
0,24	3,47	0,20	3,29	0,28
0,26	3,45	0,18	3,30	0,29
0,28			3,24	0,23
0,30	3,34[1])	0,07	3,24	0,23

Aus dem Vergleich geht hervor, daß die relative Drehwertszunahme für Zellstoff größer als für reine Cellulose ist. Da der Drehwert von Xylan in Kupferammin, wie wir feststellten, durch 0,2 n-Alkali *nicht* beeinflußt wird, so kann die größere Drehwertszunahme des Zellstoffs nur dadurch erklärt werden, daß das tiefer drehende Mannan in den alkalihaltigen Lösungen in dem Einfluß auf den Drehwert ausscheidet. In den Drehwertsreihen des Zellstoffs bei Gegenwart von 0,2 n-Natronlauge beteiligt sich das Mannan am Drehwert also nicht, beeinflußt aber indirekt den Drehwert dadurch, daß es 1. eine höhere Cellulosekonzentration vortäuscht und 2. als ungelöste, ausgefallene Kupferverbindung Kupfer verbraucht, das am Gleichgewicht $\frac{[Cu][C_6H_9O_5]}{[CuC_6H_7O_5]}$ nicht mehr teilnehmen kann. Für den Kurvenverlauf des Zellstoffs bleibt also noch der Einfluß des Xylans übrig, der wegen der geringen Menge von Xylan verschwindend klein ist.[2])

[1]) Trübe Lösung, die Normannverbindung beginnt sich abzuscheiden.

[2]) Ob dann die im Zellstoff nach Hägglund und Klingstedt vorhandenen 3,2 Proc. Mannan und 1,9 Proc. Xylan allein die Drehwertskurve um 7,61 Proc. nach der positiven Seite hin zu verschieben vermögen, läßt sich schwer beurteilen. Es ist möglich, daß neben dem

Digitized by Google

Zusammenfassend geht aus diesen Überlegungen hervor, *daß die Fremdstoffe des Zellstoffs keinen merklichen Einfluß auf den Verlauf der Drehwertskurve, wohl aber einen solchen auf die Höhe der Drehwerte ausüben.*[1]) Mit dieser Erwartung stimmen die Beobachtungen vollkommen überein. Zur Beurteilung ist in Tabelle 1 für jeden Drehwert einer Kurve der Quotient mit dem entsprechenden Drehwert der Standardcellulose angegeben, der für jede Kurve praktisch konstant ist.

Zur Beurteilung der Reinheit eines Zellstoffs wird es also oft genügen, nur einen einzigen Drehwert zu bestimmen, dessen prozentuale Abweichung von dem korrespondierenden Drehwert unserer Standardcellulose ein Maß für die Anwesenheit von Mannan und Xylan bedeutet. Chemisch reiner Zellstoff liegt dann vor, wenn nach den im Versuchsteil sowie in der folgenden Abhandlung angegebenen Reinigungsverfahren der Drehwert dauernd konstant bleibt[2]) und mit dem der Standardcellulose übereinstimmt.

Versuche.

1. Vorbereitung der Cellulosepräparate.

Baumwolle: Das Präparat hatte die von Hägglund-Klingstedt angegebenen Eigenschaften. Es wurde ohne weiteres für die Drehwertsuntersuchung benutzt.

Zellstoff, roh: Das uns von der I. G. Farbenindustrie A. G., Werk Premnitz zur Verfügung gestellte Präparat war ein gebleichter „Edelzellstoff“ (bezeichnet als K. K. 33/34), der nach brieflicher Mitteilung von Herrn Dr. Opfermann auch von Herrn Prof. Hägglund für seine Versuche benutzt worden war. Herr Dr. Opfermann hat uns folgende Daten für den Zellstoff angegeben: Kupferzahl 1,13; α-Cellulose 91,77 Proc.: Pentosangehalt 2,63 Proc.; Holzgummi 2,30 Proc. (mit Chromsäure be-

---

Mannan noch andere Substanzen in dem Zellstoff vorhanden sind, die den Drehwert nach + verschieben. Dafür kommt einerseits die im Zellstoff noch nachweisbare Primärlamellensubstanz in Frage, andererseits Hydrolysenprodukte, die vom Sulfitaufschluß herrühren könnten.

[1]) Vgl. dazu auch A. **444**, 302/303 (1925).

[2]) Wir haben es für zweckmäßig befunden, dafür immer eine Konzentration von 4 mg-Mol $C_6H_{10}O_5$, 10 mg-Mol $Cu(OH)_2$, 1000 mg-Mol NH_3 und 20 mg-Mol NaOH in 100 ccm-Lösung zu wählen, worin der Drehwert für reine Cellulose bei 18° = − 3,45° ist (l = 5 cm).

Digitized by Google

stimmt). Hägglund und Klingstedt geben etwas davon abweichende Zahlen an: Kupferzahl 1,61, α-Cellulose 87,69 Proc.; Pentosangehalt 2,07 Proc. Das Präparat wurde ohne weiteres zur Drehwertsbestimmung benutzt.

„*α-Cellulose*": Zur Darstellung wurden 10 g Zellstoff (7,49 Proc. Feuchtigkeit, 0,22 Proc. Asche; in Schnitzeln) mit 400 ccm 17,5 Gew.-Proc. Natronlauge in einer Schlifflasche eine Stunde auf der Maschine geschüttelt, durch eine Schott-Nutsche schnell filtriert, mit 17,5 proc. Natronlauge nachgewaschen, mit Wasser, verdünnter Essigsäure und schließlich wieder mit Wasser vollkommen ausgewaschen, das Wasser mit Alkohol–Äther verdrängt und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet, Ausbeute 8,9 g (4,5 Proc. Feuchtigkeit, 0,03 Proc. Asche).

Zellstoff, rein: Zur Reinigung wurde 8mal mit 8-proc. Natronlauge bei Raumtemperatur (vgl. folgende Abhandlung S. 23/24) extrahiert. Das so erhaltene Präparat enthielt 0,1 Proc. Asche.

2. Ausführung der Drehwertsmessungen.

Lösung der Präparate: Bei Cellulosepräparaten, die (wie z. B. der vorliegende Zellstoff) nicht leicht in der üblichen Weise in Lösung gebracht werden können, empfiehlt es sich die Präparate zunächst mit etwa der 20-fachen Menge 10 n-Ammoniak etwa 16 Std. zweckmäßig auf der Schüttelmaschine vorzuquellen.[1]) Auf Zusatz von Kupferhydroxyd löst sich das so vorbehandelte Präparat beim Schütteln sehr schnell. Nach Auffüllen auf das gewünschte Volumen mit einer Lösung von 10 n-Ammoniak und so viel Natronlauge, daß die erhaltene Lösung 0,2-n daran ist, gewinnt man bei reiner Cellulose eine vollkommen klare, ohne weiteres polarisierbare Lösung. Ist die Cellulose wie im vorliegenden Zellstoff mit anderen Stoffen verunreinigt, so sind die Lösungen meistens trübe und müssen filtriert werden. Gewichtsmäßig ist die Trübung der Zellstofflösungen nicht bemerkbar.

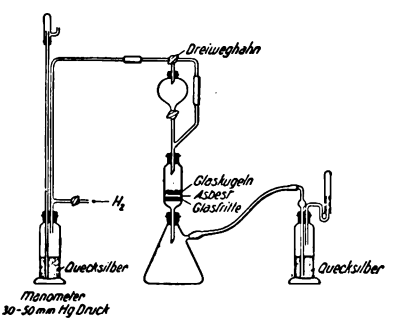


Fig. 2.

Zur Filtration bedienen wir uns der Anordnung in Fig. 2, die ohne weiteres verständlich ist. Wir pflegen die Kupferamminlösungen

[1]) Bei den schwer löslichen Cellulosen haben wir bei dieser Arbeitsweise die Luft während des Lösens nicht durch Wasserstoff verdrängt, was auch nicht notwendig ist, weil sich so der Lösungsvorgang sehr schnell abspielt.

Digitized by Google

übrigens in dieser Apparatur stets zu filtrieren, auch wenn sie bereits ohne weiteres klar erscheinen.

Ausführung einer Messungsreihe.

Da Hägglund und Klingstedt in ihrer Arbeit die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß die großen Abweichungen ihrer Drehwertsmessungen von unseren Werten „in irgendwelchen Verschiedenheiten methodischer oder apparativer Art wurzeln", halten wir es für angebracht[1]), den Vorgang ausführlicher wiederzugeben, da die Operationen in unseren früheren Mitteilungen offenbar nicht ausführlich genug beschrieben worden sind.

Zur bequemen Herstellung der gewünschten Konzentrationen stellen wir eine Hauptlösung her, von der aus alle übrigen Lösungen durch Kupferzusatz oder Verdünnen bereitet werden. Für eine Drehwertsreihe mit der Grundkonzentration von 4 mg-Mol $C_6H_{10}O_5$ bzw. Kupfer ergibt sich folgende Arbeitsweise:

Hauptlösung: Zu ihrer Herstellung werden in einem 500-ccm-Meßkolben 3,9515 g Cellulosepräparat (enthaltend 1 mg-Mol $C_6H_{10}O_5$ in 0,1756 g) sowie 1,9870 g $Cu(OH)_2$[2]) (enthaltend 1 mg-Mol Cu in 0,1009 g) eingewogen; das entspricht genau 4,5 mg-Mol $C_6H_{10}O_5$ und 3,94[3]) mg-Mol Cu in 100 ccm Lösung. Nach dem Verdrängen der Luft durch Wasserstoff werden etwa 50 ccm einer Vorratslösung unter

---

[1]) Wie ich aus zahlreichen schriftlichen Anfragen entnehme, komme ich vermutlich damit auch dem Wunsche anderer Kollegen entgegen. Hess.

[2]) Von wesentlichem Einfluß auf die leichte und störungsfreie Ausführung der Versuche ist auch die Güte des benutzten Kupferhydroxyds. Zu seiner Darstellung muß man von möglichst vollkommen eisenfreiem Kupfersulfat ausgehen und muß das Kupferhydroxyd gründlich auswaschen. Geringe Spuren von Eisen im Hydroxyd rufen beim Filtrieren der Kupferamminlösungen leicht Störungen durch zu langsames Filtrieren sowie Trübungen in den Meßlösungen hervor. Auch im übrigen muß man sich genau an die Vorschrift halten. Wir benutzen neuerdings für die Darstellung von Kupferhydroxyd folgende Vorschrift. In eine Lösung von 286,5 g $CuSO_4 . 5$ aq in 688 ccm Wasser werden bei 90° (die Temperatur ist genau einzuhalten) eine 90° heiße Lösung von 98,5 g Soda in 522 ccm Wasser langsam unter starkem Rühren so eingetragen, daß immer nur schwaches Aufschäumen erfolgt. Nach 6—8maligem Dekantieren mit dest. Wasser (je 15—20fache Menge) werden 220 ccm 16,3-proc. Natronlauge unter Rühren zugegeben, 10mal bis zur völligen Alkalifreiheit mit reichlichen Mengen dest. Wasser dekantiert und, wie früher angegeben, getrocknet.

[3]) Um später mit der Lösung die gewünschten Konzentrationen genau zu treffen, empfiehlt es sich, diese Menge entweder genau oder etwas weniger, jedenfalls aber nicht mehr einzuwägen.

Digitized by Google

Luftabschluß zugegeben, die in 100 ccm 1000 mg-Mol NH_3 und 20 mg-Mol NaOH enthält. Nachdem unter Schütteln Durchquellung eingetreten ist, wird mit der Vorratslösung aufgefüllt. Nach der Filtration der Lösung in Apparatur Fig. 2 wird das spez. Gew. der Lösung bestimmt; $s = 0{,}945$.

Zur Kontrolle wird der Kupfergehalt der Lösung nochmals bestimmt. Dafür werden 25 ccm der Lösung mit 25-proc. Schwefelsäure in 100 ccm Meßkolben angesäuert, die Lösung nach dem Abkühlen mit dest. Wasser auf Marke gefüllt, die ausgeschiedene Cellulose durch ein Faltenfilter filtriert und in der Lösung Kupfer elektrolytisch wie üblich bestimmt. Dabei wurde die Kupferkonzentration 3,94 mg-Mol gefunden.

Aus der Hauptlösung werden die folgenden 4 Lösungen hergestellt:

Lösung a (150 ccm) soll auf 100 ccm 4,5 mg-Mol $C_6H_{10}O_5$ und 4 mg-Mol Cu enthalten. Da die Hauptlösung 4,5 mg-Mol $C_6H_{10}O_5$ und 3,94 mg-Mol Cu enthält, fehlen 0,06 mg-Mol Cu in 100 ccm, die durch Zugabe von 0,0091 g $Cu(OH)_2$ ergänzt werden. Hat sich bei der Kupferanalyse der Hauptlösung der Kupferwert niedriger als 3;94 mg-Mol ergeben, wird jetzt entsprechend mehr Kupfer zugesetzt.

Lösung b (200 ccm) soll auf 100 ccm 4 mg-Mol $C_6H_{10}O_5$ und 3,5 mg-Mol Cu enthalten. Dafür werden 167,80 g = 177,77 ccm der Hauptlösung in 200 ccm-Meßkolben eingewogen und mit der Vorratslösung aufgefüllt.

Lösung c (200 ccm) soll auf 100 ccm 4 mg-Mol $C_6H_{10}O_5$ und 13,5 mg-Mol Cu enthalten. Dafür werden 167,80 g der Hauptlösung in 200 ccm-Meßkolben abgewogen, 2,0180 g $Cu(OH)_2$ (= 10 mg-Mol Cu in 100 ccm) zugewogen und mit der Vorratslösung aufgefüllt. Nach Lösung des Kupferhydroxyds bleiben mitunter Partikelchen ungelöst, die durch Filtration in Apparatur Fig. 2 entfernt werden. Der Kupfergehalt muß dann nochmals kontrolliert und eventuell ergänzt werden.

Lösung d (150 ccm) soll auf 100 ccm 4 mg-Mol Cu enthalten. Dafür werden 0,6054 g $Cu(OH)_2$ in 150 ccm der Vorratslösung gelöst.

Zur Herstellung der Lösungen, deren Drehwert bestimmt werden soll, werden Lösungen *a*, *b*, *c* und *d* in folgendem Verhältnis gemischt:

Für Lösungen mit konstantem Kupfergehalt

Nr.	Lösung *a* in ccm	Lösung *d* in ccm	mg-Mol Cu	mg-Mol $C_6H_{10}O_5$
1	10	40	4,00	0,90
2	10	15	4,00	1,80
3	15	10	4,00	2,70
4	35	15	4,00	3,15
5	20	5	4,00	3,60
6	45	5	4,00	4,05
7	25	0	4,00	4,50

Digitized by Google

Für Lösungen mit konstantem Cellulosegehalt

Nr.	Lösung *b* in ccm	Lösung *c* in ccm	mg-Mol Cu	mg-Mol $C_6H_{10}O_5$
8	25	0	3,50	4,00
9	47,5	2,5	4,00	4,00
10	45	5	4,50	4,00
11	20	5	5,50	4,00
12	17,5	7,5	6,50	4,00
13	15	10	7,50	4,00
14	10	15	9,50	4,00
15	15	35	10,50	4,00
16	10	40	11,50	4,00
17	0	25	13,50	4,00

Die Messungen werden im 10 cm-Rohr gemacht und die Drehwerte auf 5 cm umgerechnet.

Wahrscheinliche Fehlerquelle bei den Messungen von Hägglund und Klingstedt: Wir glauben, daß eine wesentliche Fehlerquelle dadurch entstanden ist, daß die Kohlehydratkonzentrationen durch Wägung der aus den Kupferamminlösungen beim Ansäuern entstandenen Niederschläge bestimmt worden sind. Die Autoren waren zu dieser Arbeitsweise gezwungen, weil es Ihnen nicht gelungen ist, die Cellulosepräparate vollständig in Lösung zu bringen. Eine derartige Konzentrationsbestimmung des Kohlehydrates ist nur bei reiner Cellulose wie z. B. dem reinen Zellstoff statthaft. Bei dem untersuchten rohen Zellstoff, der Mannan und Xylan enthält, ist diese Arbeitsweise nicht möglich, da diese beiden Kohlehydrate beim Ansäuern aus Kupferamminlösung nur teilweise ausgefällt werden (vgl. folgende Mitteilung). Dadurch erklärt sich auch z. B., daß Hägglund und Klingstedt für rohen Zellstoff eine geringere Abweichung von der Standardcellulose gefunden haben als für Baumwolle und „α-Cellulose". Eine weitere Fehlerquelle bei der Arbeitsweise von Hägglund und Klingstedt liegt darin, daß die Drehwerte im 2 cm-Rohr bestimmt und auf 5 cm umgerechnet wurden. Die Lösungen lassen sich bequem im 10 cm-Rohr drehen, wodurch naturgemäß die Fehlergrenze wesentlich enger wird.

Digitized by Google

3. Mannan und Xylan aus Zellstoff.

400 g fein zerschnittener Zellstoff des gleichen Musters wie oben wurden in einer Schlifflasche mit 5 Liter 2 n-Natronlauge 18 Stunden auf der Maschine geschüttelt, durch eine Porzellannutsche ohne Filter abgesogen, mit 2 n-Natronlauge nachgewaschen, das klare Filtrat mit Essigsäure unter Kühlung schwach angesäuert und mit dem gleichen Volumen Methanol versetzt. Nach 24 Stunden wurde abzentrifugiert, mit 50-proc. Methanol gewaschen, mit Methanol und Äther entwässert und im Vakuumexsiccator getrocknet. Der Zellstoff wurde noch 3mal in gleicher Weise behandelt.

Extraktion	1	2	3	4
Extraktausbeute	27	23,5	19,2	11,5 g
$-\alpha_{435,8}^{18-19^0}$ [1]	2,15	3,02	3,11	3,17°

Demgegenüber hatte das Ausgangsmaterial $\alpha^{18} = -3{,}29^0$ und der Rückstand nach der Extraktion $\alpha^{18} = -3{,}37^0$. Aus dem Drehwert der Alkaliextrakte und denen des Zellstoffs vor und nach der Alkaliextraktion geht bereits mit Sicherheit hervor, daß von einer Kompensation der Drehwerte der Nichtcellulosestoffe zum Drehwert der Cellulose keine Rede sein kann.

Aus dem ersten Extrakt wurden Mannan und Xylan nach dem in der folgenden Abhandlung beschriebenen Verfahren isoliert. Das abgetrennte Mannan zeigte $\alpha_{435,8}^{20} = +0{,}92^0$; $[\alpha]_D^{20} = -45{,}0^0$ (in 2n-NaOH).

Das Xylan zeigte in Kupferamminlösung $\alpha_{435,8}^{24} = -4{,}38^0$ [2]), der Drehwert blieb nach wiederholter Abscheidung aus Kupferamminlösung konstant.

$$[\alpha]_D^{20} = (100 \,.\, 0{,}91) : (1 \,.\, 1{,}041) = -87{,}44^0 \text{ (in 2n-NaOH).}$$

Das Xylan- und Mannanpräparat wurde für die auf S. 7/8 erwähnten Versuche benutzt. Wir führen für beide Kohlehydrate noch eine vollständige Messungsreihe in Kupferamminlösung an.

---

[1]) Alle Drehwerte in Kupferammin wurden bei einer Konzentration von 4 mg-Mol $C_6H_{10}O_5$ und 10 mg-Mol $Cu(OH)_2$ in 100 ccm Lösung ausgeführt. Die Fehlergrenze der Ablesung ist $\pm 0{,}01^0$.

[2]) Wir haben die Xylankonzentration zum besseren Vergleich mit Cellulose auf das Äquivalentgewicht $C_6H_{10}O_5$ bezogen.

Digitized by Google

mg-Mol Cu	mg-Mol $C_6H_{10}O_5$	Xylan $-\alpha^{20}_{435,8}$ [1])	Mannan A $+\alpha^{19}_{435,8}$
4	0,9	0,87	0,18
4	1,8	1,62	0,34
4	2,7	2,18	0,45
4	3,6	2,60	0,51
4	4,5	2,91	0,55
3,5	4	2,52	0,46
4	4	—	0,54
4,5	4	—	0,62
5,5	4	3,44	0,74
6,5	4	—	0,81
7,5	4	3,99	0,85
9,5	4	4,33	0,92
11,5	4	4,49	0,93
13,5	4	4,53	0,94

Isolierung von Mannan und Xylan aus Sulfitzellstoff (Fichte);

von *Kurt Hess* und *Max Lüdtke.*

(III. Mitteilung[2]) über Begleitstoffe der Cellulose.)

(Mit 3 Figuren auf Tafel I.)

1. Mannan A aus Fichtenholz.

Seitdem J. B. Lindsey und B. Tollens[1]) in der Sulfitablauge Mannose nachgewiesen haben, ist dieser Zucker von zahlreichen Forschern sowohl in den Ablaugen als auch im Zellstoff selbst qualitativ und quantitativ bestimmt

[1]) B. 23, 2990 (1890); Z. Ang. 5, 154 (1892); A. 267, 341 (1892).
[2]) II. Mittlg. M. Lüdtke, B. 61, 465 (1928).

Digitized by Google

worden.[1]) Das der Mannose zugrundeliegende Mannan ist daraus bisher nicht isoliert worden.

Extrahiert man Sulfitzellstoff[2]) mit 8-proc. Natronlauge, so läßt sich aus der Lösung durch Essigsäure oder Alkohol ein aus Mannan, Cellulose und Xylan bestehendes Gemisch fällen, aus dem sich nach der Auflösung in Kupferammin auf Zugabe von Natronlauge (bis die Gesamtkonzentration an NaOH 0,2-n ist) eine Kupferalkaliverbindung des Mannans abscheidet[3]), aus der sich nach einigen weiteren Operationen ein reines Mannan gewinnen läßt. Das Mannan ist in seinen Eigenschaften mit dem Mannan A aus Steinnüssen identisch. Die Identität ergibt sich aus folgendem:

1. Drehwert in n-Natronlauge:

Mannan A	Mannan aus Zellstoff
$[\alpha]_D^{17} = -44{,}94$	$[\alpha]_D^{18} = -44{,}58.$

2. Polarimetrische Bestimmungen in Kupferamminlösung vgl. vorangehende Mitteilung.[4])

3. Röntgendiagramme[5]):

---

[1]) G. Bertrand, C. r. **129**, 1025 (1899); W. Koch, Diss. Freiburg 1909; E. Hägglund, Bio. Z. **70**, 416 (1915); A. W. Schorger, Journ. Ind. Eng. Chem. **9**, 748 (1917); E. König und E. Becker, Z. Ang. **32**, 155 (1919); W. H. Dore, Journ. Ind. Eng. Chem. **12**, 476 (1920); Cellulosechemie **1**, 62 (1920); F. Lenze, B. Pleus u. J. Müller, J. pr. **101**, 213 (1921); E. C. Sherrard u. G. W. Blanco, Journ. Am. Chem. Soc. **45**, 1008 (1923); E. Heuser u. W. Dammel, Cellulosechemie **5**, 45 (1924); E. Hägglund u. F. W. Klingstedt, Cellulosechemie **5**, 57 (1924).

[2]) Benutzt wurde das in der vorangehenden Abhandlung beschriebene Präparat.

[3]) In analoger Weise wurde Mannan A, Mannan B und Cellulose in der Steinnuß, Xylan und Cellulose im Bambusholz getrennt. Diese also wohl allgemein zutreffende Möglichkeit einer Trennung von Kohlenhydraten aus Zellmembranen beruht darauf, daß für die Löslichkeit der Kohlenhydrate in Kupferamminlösung eine bestimmte p_H-Zahl maßgebend ist, die durch gewisse Zusätze (Alkali, Ammoncarbonat usw.) geregelt wird. Wir sind mit der genauen Prüfung der Verhältnisse beschäftigt.

[4]) Sowie A. **456**, 202 (1927).

[5]) Die Ausführung verdanken wir Herrn Dr. C. Trogus.

Digitized by Google

Interferenzring vom Mittelpunkt aus gezählt	Intensität	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$		
		Mannan A	Zellstoffmannan	Mannan B
1	sehr schwach	0,01492	0,01492	fehlt
2	sehr stark	0,01905	0,01850	0,01834
3	sehr schwach	0,02510	0,02429	fehlt
4	stark	0,03187	0,03076	0,03096
5	stark	0,04478	0,04478	0,04659
6	sehr schwach	0,06743	0,06641	0,06526
7	schwach	0,08258	0,08146	0,08034
8	sehr schwach	0,1065	0,1045	fehlt
9	sehr schwach	0,1259	0,1238	fehlt

Wir bemerken, daß die Gesamtintensität der Interferenzen bei dem Fichtenholzmannan ein klein wenig geringer ist als beim Steinnußmannan.

Die Röntgendiagramme widersprechen demnach der auf Grund der polarimetrischen Bestimmungen geforderten Identität der beiden Mannane nicht, wenngleich sie allein für die Identität der Mannane nicht beweisend wären.[1])

Da es bisher nicht gelang, das Mannan aus der Cellulose zu isolieren, sind einige Autoren veranlaßt worden, chemische Bindung mit der Cellulose anzunehmen und demgemäß von einer Mannocellulose zu sprechen. In diesem

[1]) Vgl. dazu K. Hess und C. Trogus B. 61 (Abhandlung im Druck.) Wir führen zum Vergleich hier auch das Röntgendiagramm und die Ausmessung von Mannan B [vgl. A. 456, 201 (1927)] an. Bei oberflächlicher Betrachtung (vgl. Fig. 1 und 3) gewinnt man den Eindruck, daß die Diagramme von Mannan A und Mannan B recht verschieden sind. Bei genauer Ausmessung der Interferenzringe des Diagramms von Mannan B ergibt sich eine weitgehende Übereinstimmung mit den Interferenzringen für Mannan A. Der Unterschied beider Diagramme liegt in einer verschiedenen relativen Intensität des Interferenzringes 1 bei Mannan A gegenüber dem übereinstimmenden Ring 2 bei Mannan B. Außerdem fehlt in Mannan A der für Mannan B charakteristische Ring 1. Da die präparativen Untersuchungen keinen

Digitized by Google

***Kurt Hess** und **Max Lüdtke**,*
Isolierung von Mannan und Xylan aus Sulfitzellstoff (Fichte).

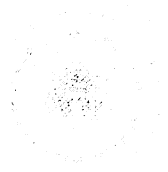


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 1. Mannan aus Steinnuß. Fig. 2. Mannan aus Zellstoff. Fig. 3. Mannan B aus Steinnuß (in allen Fällen gleiche Belichtungsdauer; die Figuren entsprechen nicht natürlicher Größe).

Digitized by Google

Digitized by Google

Sinne äußern sich G. Bertrand[1]) und besonders E. C. Sherrard und G. W. Blanco.[2]) In einer früheren Arbeit ist indessen am Beispiel des Steinnußsamens gezeigt worden, daß die Cellulose in einer besonderen Lamelle abgelagert ist, und — ebenso wie das Mannan — isoliert werden kann.[3]) Weiterhin muß auf Grund von Farbreaktionen und der anatomischen Untersuchung die Cellulose in zahlreichen verholzten Geweben als nicht in chemischer Bindung mit anderen Körpern befindlich angesprochen werden.[4]) Diese Tatsachen in Verbindung mit der hier beschriebenen Isolierung und Identifizierung des Mannans zwingt uns auch im vorliegenden Falle, das Bestehen einer Mannocellulose abzulehnen.

Anhalt für die Möglichkeit bieten, daß Mannan B noch Mannan A enthält, dürfte die Ähnlichkeit der Diagramme zufälliger Natur sein.

Mannan B.

Interferenzring vom Mittelpunkt aus gezählt	Intensität	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$
1	sehr schwach	0,01069
2	schwach	0,01834
3	stark	0,03096
4	schwach	0,04659
5	sehr schwach	0,06526
6	sehr schwach	0,08034

[1]) C. r. 129, 1025 (1899); G. Bertrand u. J. Labarre, C. r. 185, 1419 (1927); Bl. [4] 43, 311 (1928). Die Unterscheidung zwischen Mannan A und Mannan B wird hier irrtümlicherweise Baker und Pope zugeschrieben.

[2]) Journ. Am. Chem. Soc. 45, 1008 (1923). Die Verfasser suchten das Mannan durch Kochen mit Natronlauge zu extrahieren; es ist unnötig darauf hinzuweisen, daß eine solche Behandlungsweise die Substanz zerstört, wie man an der Veränderung des Drehwertes solcher Präparate leicht feststellen kann. Das gleiche ist von der Arbeitsweise J. Pattersons [Soc. 123, 1139 (1923)] zu sagen, der mit heißer 20-proc. Lauge arbeitete.

[3]) M. Lüdtke, A. 456, 201 (1927).

[4]) M. Lüdtke, B. 61, 645 (1928) und die folgende Abhandlung.

Digitized by Google

E. Schmidt[1]) glaubt eine Substanz in der Zellmembran von Fichte und Buche gefunden zu haben, in der Cellulose, Hemicellulosen und Glucuronsäure glucosidisch bzw. esterartig verknüpft sind. Wir möchten hierauf nicht näher eingehen, bevor einige Konstanten dieser Substanz bekannt geworden sind, sondern hier nur darauf hinweisen, daß es uns immer gelungen ist, solche Komplexe durch Fraktionierungsoperationen aufzuteilen.[2])

2. Xylan aus Fichtenholz.

Bei der Hydrolyse von Koniferenholzgummi haben Wheeler und Tollens zum erstenmal *Xylose* nachgewiesen.[3]) Das Holzgummi war durch Extraktion mit 5-proc. Natronlauge und Ausfällung mit Alkohol gewonnen worden. Das Xylan kann daher, wie wir heute wissen, noch nicht rein gewesen sein, da Mannan und noch weitere Produkte je nach der Vorbehandlung mit in den Xylanniederschlag gehen. Das gleiche ist von dem Produkt zu sagen, das W. E. Stone und W. H. Test[4]) aus der Sulfitlauge isolierten. Das Xylan ist unseres Wissens bisher noch nicht isoliert worden. Man hat sich immer mit der Feststellung des Furfurolwertes bei der Destillation durch 12-proc. Salzsäure und mit dem Nachweis von Xylose begnügt.[5])

Aus der oben erwähnten, nach Abscheidung des Mannans erhaltenen Kupferamminlösung läßt sich zunächst Cellulose durch Neutralisieren mit Essigsäure abscheiden. Xylan bleibt im wesentlichen in Lösung und läßt sich daraus durch Methanol niederschlagen. Nach einigen weiteren Reinigungsoperationen zeigte es in Kupferamminlösung einen konstanten Drehwert (vgl. die Drehwertskurve 6 in Fig. 1 der vorangehenden Abhandlung). Das Xylan erscheint nach seinen Eigenschaften nicht mit dem Xylan aus Bambus identisch.

---

[1]) Papierfabrikant **26**, 377 (1928).

[2]) Vgl. folgende Abhandlung sowie auch B. **61**, 645 (1928).

[3]) A. **254**, 323 (1889); später fanden Tollens und Mitarbeiter [B. **23**, 2990 (1890)] Xylose auch in der Sulfitlauge.

[4]) Am. **15**, 195 (1893).

[5]) E. Hägglund u. F. W. Klingstedt, Cellulosechemie **5**, 57 (1924).

Digitized by Google

	Bambusxylan [1])	Zellstoffxylan (Fichte)
$\alpha^{20}_{435,8}$ [2])	− 4,85	− 4,48
Reaktion mit Chlorzink–Jod	positiv	negativ
Löslichkeit in Wasser	sehr wenig löslich	in frisch gefälltem Zustand löslich, nach dem Trocknen nur zum geringen Teil löslich
$[\alpha]^{20}_{D}$ in 2 n-Alkali	löst sich nur trübe	löst sich klar; − 87,44° [3])

Röntgendiagramm: Beide Xylane geben nur einen etwa 5 mm breiten Ring, der von Mitte zu Mitte gemessen einen Durchmesser von 30 mm hat. Plattenabstand 44 mm; $\sin^2 \frac{\vartheta}{2} = 0{,}2677$.

Versuche.

630 g Sulfitzellstoff mit den in der vorangehenden Abhandlung angegebenen Eigenschaften (d. i. 598 g aschefreie Trockensubstanz) wurden mit 4 Liter 2-proc. Natronlauge etwa 14 Stunden geschüttelt. Nach dem Absaugen durch ein Glasfrittenfilter wurde das Filtrat mit dem gleichen Volumen Methanol versetzt, der Niederschlag abzentrifugiert und mit 50-proc. Methanol alkalifrei gewaschen. Nach 24 stündigem Stehen unter Methanol, Verdrängen dieses durch ebenso langes Stehen unter Äther wurde abgesaugt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Ausbeute betrug 0,51 g eines gelben Produktes, das hauptsächlich

[1]) Vgl. folgende Abhandlung.

[2]) Unter den für Cellulose üblichen Bedingungen.

[3]) Die für Xylanpräparate angegebenen spezifischen Drehwerte in Alkali schwanken (von −70 bis −85°); abgesehen von der oft zweifelhaften Reinheit der Präparate ist vielfach auch die Alkalikonzentration nicht genügend berücksichtigt. H. J. Wheeler u. B. Tollens, A. **254**, 333 (1889); Th. Thomson, J. pr. **19**, 146 (1879); B. **13**, 2168 (1880); B. **40**, 136 (1881). Über die Möglichkeit der Identität der aus den verschiedenen Zellwandpräparaten isolierten Xylane läßt sich noch kein Urteil fällen.

Digitized by Google

aus Verunreinigungen bestand, so daß diese Extraktion im wesentlichen der Vorreinigung diente. In gleicher Weise wurde der Rückstand mit 8-proc. Natronlauge nacheinander 8 mal ausgezogen. Die alkalischen Auszüge der fünften bis achten Extraktion wurden zur Fällung mit Essigsäure neutralisiert.

Ausbeuten der über Phosphorpentoxyd im Vakuum bei 100° getrockneten Extrakte: 1. und 2. Extrakt 5,7 g; 3. Extrakt 4,8 g; 4. Extrakt 2,8 g; 5. Extrakt 2,97 g; 6. Extrakt 3,6 g; 7. Extrakt 1,8 g; 8. Extrakt und Fällung der Waschwässer des Rückstandes 2,3 g (zusammen 23,97 g). Der Rückstand (535 g mit 0,25 Proc. Asche) war mit Wasser alkalifrei gewaschen worden.

Die vereinigten Extrakte 1–3 (10,5 g) wurden mit 10 g $Cu(OH)_2$ und 1000 ccm etwa 25-proc. Ammoniak in gut schließendem Gefäße 15 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Die Substanz war größtenteils in Lösung gegangen. Der beim Zentrifugieren hinterbleibende Rückstand wurde noch einmal mit gesättigter Kupferamminlösung angerührt und abgeschleudert. Die vereinigten Kupferlösungen wurden einschließlich Waschflüssigkeit mit soviel 2 n-Natronlauge unter Umschütteln in kleinen Portionen versetzt, daß die Gesamtflüssigkeit hieran 0,2 n war. Nach 4 stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag, der aus einer Kupferalkaliverbindung des Mannans bestand, abzentrifugiert.

Die klare Restlösung wurde unter Kühlung vorsichtig mit 50-proc. Essigsäure neutralisiert. Nach 1 stündigem Stehen wurde der Niederschlag, der aus Cellulose mit etwas Xylan bestand, abzentrifugiert.

Aus der Lösung fiel der größte Teil des Xylans nach Zusatz des gleichen Volumens oder etwas mehr Methanol im Verlauf von 15—16 Stunden aus.

Die drei isolierten Präparate sind noch nicht rein. Zur *Reindarstellung des Mannans* wird die Kupfernatriumverbindung in etwas Wasser unter Umrühren gelöst, unter Kühlung durch 50-proc. Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion zersetzt und das Mannan durch Zugabe des gleichen Volumens Methanol abgeschieden. Das Präparat wird ab-

Digitized by Google

geschleudert, mit Methanol, dem 5 Proc. Essigsäure zugesetzt sind, kupferfrei gewaschen, mit reinem Methanol von Essigsäure befreit, 24 Stunden in Äther gelegt und getrocknet (Vakuum P_2O_5, 65°). Nach einer zweiten Aufnahme in Kupferammin (etwa 1—2-proc. Lösung bezüglich Kohlenhydrat) und Abscheidung durch Alkali (die Cu-Lösung war 0,2 n an Alkali), Auswaschen wie oben usw. zeigte das Präparat $[\alpha]_D^{20^\circ} = -42{,}5^\circ$ in n-NaOH. Durch Lösen in möglichst wenig [1]) n-NaOH und Ausfällung durch Essigsäure erhöhte sich der Drehwert auf $[\alpha]_{18}^{D} = (0{,}37 \cdot 100) : (1 \cdot 0{,}830) = -44{,}58^\circ$. Der Drehwert blieb nach wiederholter Umfällung konstant.[2]) Die Chlorzinkjodreaktion ist negativ.

0,1000 g Subst. (aschefrei und trocken berechnet): 0,1615 g CO_2, 0,0587 g H_2O.

$C_6H_{10}O_5$ (162,05)	Ber. C 44,42	H 6,22
	Gef. „ 44,05	„ 6,57.

Bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure läßt sich nur Mannose nachweisen. Als Phenylhydrazon identifiziert Schmelzp. 188—189°.

Zur *Reindarstellung des Xylans* wurde das mit Methanol gefällte Präparat (vgl. S. 24 unten) noch einmal in Kupferammin gelöst, mit Essigsäure und Methanol gefällt und abzentrifugiert. In frisch gefälltem, besonders noch in feuchtem Zustand ist das Produkt leicht in Wasser löslich. Zur Reinigung wurde davon Gebrauch gemacht, indem das Präparat in warmem Wasser gelöst, filtriert (Drehwert negativ) und mit Methanol, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Essigsäure, da die Fällung beim Neutralpunkt zuweilen ausbleibt, abgeschieden. Nach dem Abschleudern

[1]) Etwa 3-proc. Lösung bezogen auf Kohlenhydrat. Aus verdünnten Lösungen fällt das Mannan nur unvollständig. Aus der Mutterlauge läßt sich der Rest des Mannans eventuell zusammen mit Verunreinigungen durch Methanol fällen.

[2]) Ist nach diesen Operationen der angegebene Drehwert noch nicht erreicht, so ist die Umfällung aus Kupferlösung usw. nochmals zu wiederholen. Zur Beurteilung auf Reinheit eignet sich besonders gut der Drehwert in Kupferamminlösung (vgl. vorangehende Abhandlung), weil dieser Drehwert sehr empfindlich gegen die in Frage kommenden Beimengungen (Cellulose, Xylan) ist.

Digitized by Google

und 24stündigem Aufbewahren in Äther wurde die Substanz wie üblich bei 65° getrocknet.

0,0660 Subst. (aschefrei und trocken berechnet) wurden mit 0,0995 g $Cu(OH)_2$ in 10 ccm etwa 25-proc. Ammoniak gelöst:

$$\alpha^{19}_{435,8} = -4{,}53^\circ \text{ (5-cm-Rohr).}$$

Die Substanz wurde noch einmal in n-NaOH suspendiert 4 Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt, wobei sie bis auf ganz geringe Reste in Lösung ging. Auf Zusatz 50-proc. Essigsäure bis zur neutralen Reaktion fiel das Xylan im Laufe von 24 Stunden zum größten Teil aus.

Nach dem Entfernen der Essigsäure durch Methanol usw. zeigte die Substanz (aschefrei ber.) unter den obigen Bedingungen in Kupferamminlösung denselben Drehwert

$$\alpha^{19}_{435,8} = -4{,}55^\circ.$$

0,0704 g Subst.: 0,1169 g CO_2; 0,0397 g H_2O.

$C_5H_8O_4$ (132,06)	Ber. C 45,44	H 6,11
	Gef. „ 45,28	„ 6,31

0,0718 g Subst.: 0,0014 g Asche, d. i. 1,95 Proc.

Den Xylanpräparaten ist ein höherer Aschengehalt eigen, der sich auch durch anhaltendes Waschen mit verdünnten Säuren nur unvollkommen entfernen läßt.

0,0996 g Subst. gaben 0,1096 g Furfurolphloroglucid, d. i. 93 Proc. Xylan (Kröber); 150 ccm bei 160° destilliert.[1]) Bei der Hydrolyse konnte nur Xylose nachgewiesen werden, als Xylosazon, Schmelzp. 158°, identifiziert. Der Gesamtniederschlag war in Aceton löslich, Mannose und Glucose waren also abwesend. Die Xylose wurde auch noch durch das charakteristische Bromcadmium-Doppelsalz der Xylonsäure identifiziert.

Die Chlorzinkjod-Reaktion ist negativ. Dieser Befund spricht neben dem Drehwert und der leichteren Löslichkeit in Alkali und Wasser dafür, daß das Fichtenholz-Xylan nicht mit dem Xylan aus Bambus identisch ist. Doch möchten wir diese Folgerung nur mit Vorbehalt machen, da die Mengen, mit denen wir bei dem uns zur Verfügung stehenden Zellstoffpräparat arbeiten mußten, vielleicht etwas zu gering waren, um die Reinheit des Xylans voll verbürgen zu können.

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung 2 in der nächsten Abhandlung S. 50.

Digitized by Google

Zur Kenntnis der pflanzlichen Zellmembran;

von *Max Lüdtke.*

(IV. Mitteilung[1]) über Begleitstoffe der Cellulose von Kurt Hess und Mitarbeitern.)

(Mit 2 Figuren im Text und 5 Figuren auf Tafel II.)

I. Über die Kohlenhydrate und ihre Verteilung in der Zellwand des Bambusrohres.

In der I. Mitteilung[2]) war durch die Kombination von analytisch-präparativen Untersuchungen mit solchen mikroskopisch-anatomischer Natur ein tieferer Einblick in die Verteilung der Zellwandkomponenten im Nährgewebe der Steinnuß gewonnen worden. Im folgenden wird über Versuche berichtet, die auf Grund einer ähnlichen Arbeitsweise nähere Aussagen über die Verteilung der chemischen Komponenten in den Zellwänden des Bambushalmes[3]) gestatten.

Behandelt man Bambusspäne erschöpfend mit Chlordioxyd–Natriumsulfit[4]) oder anderen Aufschlußmitteln, so zerfällt das Material infolge Zerstörung der Zwischenzellschicht (Mittellamelle) allmählich in einzelne Zellelemente, von denen man hauptsächlich Holz- und Bastfasern, Parenchymzellen, Trachäen, Siebröhren, sowie Zellen der Epidermis unterscheiden kann.[5])

1. Isolierung eines Xylans aus aufgeschlossenen Bambushalmen. Unter den in dem Aufschlußgut vorhandenen Kohlen-

[1]) III. Mittlg. voranstehend.

[2]) A. **456**, 201 (1927).

[3]) Bambusholz wurde auf meine Veranlassung deshalb zunächst herangezogen, weil ich erwartete, daß bei den Gramineen der Faserbau in extremem Maße und daher leichter erkennbar in Erscheinung treten könnte. Überdies ist für die Bambusfaser wegen ihrer der Fichtenholzfaser nahe kommenden Länge ein erhöhtes technisches Interesse zu erwarten. Die Untersuchung wurde von Herrn Dr. Max Lüdtke selbständig durchgeführt und war Anfang Juni abgeschlossen. Hess.

[4]) E. Schmidt u. E. Graumann, B. **54**, 1868 (1921).

[5]) Abbildungen bei W. Schmeil, Zellstoff u. Papier **1**, 153 (1921).

Digitized by Google

hydraten wurde ein *Xylan* neu aufgefunden. Daß Pentosane im Bambus vorkommen, ist schon von W. Schmeil[1]) festgestellt worden, K. Azami und S. Sengoku[2]) haben in Hydrolysaten von Bambusholz *Xylose* nachgewiesen.

Zur Isolierung des Xylans wurde das früher ausgearbeitete Verfahren benutzt[3]): das aufgeschlossene Zellwandmaterial wird nacheinander mit Natronlaugen steigender Konzentration extrahiert. Die gewonnenen Fraktionen werden in Kupferoxydammoniak gelöst und daraus durch Säuren, Basen, Salzlösungen oder Alkohol die Komponenten fraktioniert gefällt. Das polarimetrische Verfahren in Kupferamminlösung[4]), kombiniert mit fortgesetzten Fraktionierungsversuchen, dient zur Prüfung auf Einheitlichkeit und zur exakten Identifizierung. Durch Hydrolyse der Präparate werden schließlich die am Aufbau der isolierten Kohlenhydrate beteiligten Zucker ermittelt.

Das Xylan des Bambushalmes findet sich am reichlichsten in den mit 8-proc. Natronlauge erhaltenen Extrakten, aus denen es durch fraktionierte Fällung aus Kupferoxydammoniak durch Essigsäure und notwendigenfalls durch nochmalige Umfällung aus 2n-Alkali rein erhalten werden kann. Unter denselben bekannten Bedingungen, bei denen reine Cellulose einen Drehwert von $\alpha^{20}_{435,8} = -3{,}45^0$ hat, zeigt das Bambusxylan $\alpha = -4{,}85^0$. Mit Chlorzinkjod färbt sich das Xylan violett wie Cellulose, wodurch zum zweiten Male[5]) festgestellt ist, daß auch sogenannte „Hemicellulosen" diese vielfach für Cellulose als typisch angesehene Reaktion zeigen. Das Xylan liefert nach der Hydrolyse mit Schwefelsäure (vgl. dazu Versuchsteil S. 51) nur Xylose, die durch das charakteristische xylonsaure Bromcadmiumdoppelsalz und das Xylosazon identifiziert wurde. Der

---

[1]) Abbildungen bei W. Schmeil, Zellstoff u. Papier 1, 153 (1921).

[2]) Cellulose Industry (Tokyo) 1, 11 (1925).

[3]) M. Lüdtke, A. 456, 201 (1927).

[4]) K. Hess u. E. Messmer, A. 435, 7 (1923); K. Hess, E. Messmer u. N. Ljubitsch, A. 444, 287 (1925).

[5]) Zum ersten Male für Mannan B, A. 456, 204 (1927).

Digitized by Google

Reduktionswert des Xylan—Hydrolysates ließ auf die Bildung von etwa 90 Proc. d. Th. an Xylose schließen.

In welchem Verhältnis das Xylan aus Bambus zu dem aus Stroh und anderen Holzarten steht, läßt sich noch nicht endgültig entscheiden (vgl. Versuchsteil S. 53 und S. 26 der vorangehenden Abhandlung).

2. *Die Anordnung des Xylans in den Zellwänden des Bambusholzes.* Der Pentosangehalt des gesamten aufgeschlossenen Zellwandmaterials ist etwa 22,5 Proc. Siebt man diesen Zellstoff, wodurch die Parenchymzellen weitgehend von den langen Fasern getrennt werden können, und bestimmt in dem durchgesiebten Anteil den Pentosanwert, so findet man ihn zu etwa 39 Proc. Dadurch ist erwiesen, daß das Xylan im wesentlichen ein Bestandteil des Parenchyms ist. Es wird daher fraglich, ob das Xylan überhaupt am Aufbau der Holzfasern teilnimmt und allgemein als Gerüstkohlenhydrat bezeichnet werden darf. Betrachtet man die Zellen des aufgeschlossenen Materiales nach der Extraktion mit Natronlauge unter dem Mikroskop, so erkennt man eine starke Korrosion der äußeren Schichten der Parenchymzellen, während die Faserzellen scheinbar gar nicht verändert sind. Im besonderen zeigen diese auch nach der Alkalibehandlung noch die charakteristische, wenn auch jetzt etwas schwächer in Erscheinung tretende Eigenschaft, mit Kupferamminlösung perlschnurartig aufzuquellen, was dafür spricht, daß die äußere Schicht dieser Fasern noch weitgehend intakt geblieben ist (vgl. Abschnitt II dieser Abhandlung, S. 35).

Ein ähnliches Bild zeigt der Rückstand der Furfuroldestillation mit 12-proc. Salzsäure, also die Fasern nach Entfernen des Xylans durch Furfurolbildung. Die Parenchymzellen sind in ihren äußeren Schichten stark arrodiert, während die Faserzellen in der Längsrichtung zwar in kleine Stücke zerfallen sind, im übrigen aber kaum angegriffen erscheinen.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß das Xylan besonders in den peripheren Schichten des Parenchyms

Digitized by Google

abgelagert ist, während die inneren Schichten fast nur aus Cellulose bestehen (Färbeversuch und Lösungsverhalten).

Die Verteilung der Kohlenhydrate in den Zellwänden des Parenchyms erinnert an den Aufbau des Nährgewebes der Steinnuß. Ähnlich wie dort als Kohlenhydrat-Bestandteil der inneren tertiären Lamelle Cellulose festgestellt worden ist und die beiden Mannane (A und B) erst in nach außen gelegenen weiteren Schichten angeordnet erscheinen, befinden sich auch in der Zellwand der Parenchymzellen Cellulose in der Tertiärlamelle, Xylan in einer Außenlamelle. Auch die beim Bambus aufgedeckten Lagerungsverhältnisse schließen daher sowohl chemische Bindung als auch Adsorption der Mittellamellensubstanzen (Lignin und Pektin) an Cellulose aus.[1])

3. *Identifizierung und Bestimmung von Cellulose.* Die quantitative Bestimmung der Cellulose, die sich für Steinnußsamen glatt durchführen ließ[2]), stößt beim Bambus insofern auf Schwierigkeiten, als das Xylan ebenso wie Cellulose durch Essigsäure aus Kupferoxydammoniak fällbar ist. Indessen erfolgt die Xylanfällung nicht quantitativ, so daß es wenigstens für den Fall eines nicht zu großen Xylangehaltes durch wiederholte fraktionierte Fällung des aufgeschlossenen Materials aus Kupferamminlösung gelingt, xylanfreie Cellulose zu erhalten. Die abgetrennte Cellulose hatte unter den oben angegebenen Konzentrationsverhältnissen einen Drehwert von $\alpha = -3{,}52^0$, während unter gleichen Bedingungen reine Cellulose $\alpha = -3{,}45^0$ zeigt. Da Xylan wesentlich höher negativ als Cellulose dreht (vgl. S. 28), so deutet der um etwa 2 Proc. höhere Drehwert des erhaltenen Cellulosepräparates noch auf die Anwesenheit einer geringen Xylanmenge hin. Bei weiterer Umfällung des Präparates bzw. Extraktion mit Natronlauge, lassen sich völlig xylanfreie Präpärate gewinnen (vgl. Versuchsteil S. 49/50). Da aber bei der völligen Xylanabtrennung leicht Verluste an Cellulose auftreten, so haben wir das noch nicht ganz

[1]) Vgl. auch B. **61**, 467 (1928).
[2]) M. Lüdtke, A. **456**, 209 (1927).

Digitized by Google

xylanfreie Präparat als Grundlage zur Bestimmung von Cellulose in dem aufgeschlossenen Bambuszellstoff gemacht. Der auf Grund des isolierten Cellulosepräparates von dem angegebenen Drehwert ermittelte Cellulosegehalt des Bambuszellstoffs beträgt 75 Proc. Berücksichtigt man den noch vorhandenen Xylangehalt, so errechnet sich auf Grund des Drehwertes für den tatsächlichen Cellulosegehalt etwa 70 Proc. Daraus geht hervor, daß die Nichtcellulosestoffe in den aufgeschlossenen Bambushalmen, zu denen neben den furfurolliefernden Substanzen (22,5 Proc.) noch die Substanzen der Epidermiszellen (vgl. folgenden Abschnitt) und der Gefäße zu rechnen sind, in recht erheblicher Menge vorliegen, was von technologischem Interesse sein dürfte.

4. *Nachweis von Kutinsubstanzen.* Bei der Einwirkung von 75-proc. Schwefelsäure auf die aufgeschlossene Zellwandsubstanz (vgl. dazu S. 51, 54) geht ein Teil nicht in Lösung. Die mikroskopische Untersuchung lehrt, daß es sich um zusammenhängende Fetzen von Epidermiszellen handelt. Diese zeigen die Reaktionen für Kutin (Anfärbung durch Sudan III, Unlöslichkeit in Säuren und Löslichkeit in heißer 20-proc. Kalilauge). Die Gegenwart dieser Gebilde nach der Behandlung mit Säure zeigt, daß durch Zerstörung von Cellulose durch Säuren als Lignin bestimmte Rückstände aus kutinhaltigem Pflanzenmaterial, wie Gramineenhalme, Blätter, Fruchtschalen u. a. nicht einheitlich sind, die Ligninbestimmung also nicht exakt sein kann.[1]) J. König[2]) hatte dieser Tatsache Rechnung getragen und das Lignin durch Zerstörung mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd bestimmt, wobei Kutin unangegriffen bleibt. Spätere Autoren haben das Kutin aber meistens nicht berücksichtigt.[3])

---

[1]) Vielleicht hängt der hohe Ligningehalt, den H. Tropsch in Buchenblättern auffand [Ges. Abhandlgn. z. Kenntnis der Kohle 6, 289 (1921), Berlin 1923], hiermit zusammen.

[2]) J. König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, Berlin 1911, 4. Aufl., S. 294.

[3]) Vgl. z. B. über Bestimmungsmethoden des Lignins bei E. Heuser, Papierfabrikant 7, 564 (1919).

Digitized by Google

5. *Zur Frage der Substanz der Primärlamelle in den Zellwänden des Bambushalmes.* Wie in Abschnitt II dieser Abhandlung gezeigt ist, umgibt die aufgeschlossenen Bambusfaserzellen eine charakteristische Außenhaut, die sich in ihrem chemischen und anatomischen Verhalten eindeutig von der benachbarten Schicht abhebt, und die der Primärlamelle bekannter botanischer Zellwandobjekte entspricht. Es wurde festgestellt, daß die Substanz dieser Schicht charakteristisch gegen eine alkoholische Lösung von Phloroglucin-Salzsäure reagiert. Bringt man aufgeschlossene Bambusfasern bei Raumtemperatur in *alkoholische* Salzsäure, der etwas Phloroglucin zugesetzt ist, so färben sie sich im Verlauf von 1—2 Tagen rot-violett. Die Reaktion ist von der bekannten Ligninreaktion mit *wäßriger* Phloroglucin-Salzsäure scharf zu unterscheiden. Die Reaktion ist wahrscheinlich für alle die sogenannte Primärlamelle führenden Fasern typisch. Sie verschwindet in dem Maße wie die Primärlamelle aus dem aufgeschlossenen Fasergut entfernt wird. Zu Operationen, die an Fasermaterialien zur Entfernung der Primärlamelle vielfach durchgeführt werden, gehört energische Bleiche, sowie längere Behandlung mit Alkali und Säure. Wie die Tabelle auf S. 56 zeigt, verschwindet die in Frage stehende Reaktion nach Maßgabe derartiger Faserbehandlungen; aus der Tabelle geht auch hervor, daß die Reaktion streng von der typischen Verholzungsreaktion mit wäßriger Phloroglucin-Salzsäure auseinandergehalten werden muß.

Die chemische Natur der in Frage stehenden Substanz ist noch nicht bekannt. Von den Kohlenhydraten der Zellwand (Hexosanen und Pentosanen) unterscheidet sie sich außer durch die beschriebene Reaktion noch durch größere Resistenz gegen Kupferoxydammoniak, leichte Zerstörbarkeit durch verdünnte Mineralsäure, besonders Salzsäure, sowie durch ihr Quellungsbild (vgl. S. 35 ff.). Fett- oder Wachscharakter wie die Kutikula von Samenhaaren hat die Substanz auch nicht, da sie von Lösungsmitteln, die dafür typisch sind, nicht angegriffen wird, eine Veränderung der Doppelbrechung beim Erhitzen in der Heiz-

Digitized by Google

kammer[1]) nicht erkennbar ist und schließlich die typische Reaktion mit alkoholischer Phloroglucin-Salzsäure z. B. bei roher, Kutikula führender Baumwolle ausbleibt.

Die Substanz dürfte zu den sogen. Furfuroiden[2]) gehören, d. h. zu den Furfurol liefernden kohlenhydratartigen Substanzen, die nicht Pentosane sind. Die Farbreaktion bleibt nämlich aus, wenn man die aufgeschlossenen Bambusfasern der Furfuroldestillation unterwirft und mit Chlordioxyd aufhellt.

Zu den Substanzen, die einem derartigen Verhalten gerecht werden, gehören die Uronsäuren bzw. deren Anhydride. Wenn es bisher auch nicht gelungen ist, diese Substanzen aus Bambus zu isolieren, und ihr Verhalten mit dem der primären Lamelle zu vergleichen, sondern es nur möglich war, ihre Gegenwart durch eine positive Naphtoresorcinreaktion wahrscheinlich zu machen, so ist ein grundsätzliches Vorkommen derartiger Substanzen in der Zellwand durch wichtige Arbeiten von verschiedenen Seiten[3]) doch sichergestellt worden. Aus der Mittellamelle können diese Substanzen nicht stammen, da diese durch die Aufschlußreaktion entfernt worden ist.

Da die unter der Primärlamelle liegende Schicht Cellulose ist, und andererseits die Substanz der Primärlamelle als Nichtcellulose gekennzeichnet ist, so kann weder eine chemische Bindung, noch Adsorption zwischen Mittellamellensubstanz (Lignin) und Cellulose in Frage kommen. Dies gilt nicht nur für die Holzfaserzellen, sondern im wesentlichen auch für Parenchymzellen, wo die allerdings

---

[1]) Ausgeführt nach Angabe von Herm. Ambronn. Ber. d. Bot. Ges. **6**, 226 (1888).

[2]) Man vgl. dazu E. Hägglund, Holzchemie. Leipzig 1928, S. 73.

[3]) C. G. Schwalbe u. G. A. Feldtmann, B. **58**, 1534 (1925); E. Schmidt, W. Haag u. L. Sperling, B. **58**, 1397 (1925); F. Ehrlich u. F. Rehorst, B. **58**, 1989 (1925); E. Schmidt u. F. Vocke, B. **59**, 1585 (1926); M. H. O'Dwyer, Bioch. Journ. **20**, 657 (1926); E. Schmidt, K. Meinel u. E. Zintl, B. **60**, 503 (1927); J. Marcusson, Z. Ang. **40**, 1104 (1927); Sh. Komatsu und Y. Sasaoka fanden in wäßrigen Auszügen von Bambusschößlingen Glukuronsäure.

Digitized by Google

nur schwach ausgebildete Primärlamelle auf der xylanhaltigen Schicht sitzt, der erst die Celluloseschicht nach innen folgt.

6. *Bedeutung der Primärlamellensubstanz für den Ligninnachweis.* Die in Frage stehende Substanz der Primärlamelle ist *nicht* zum Ligninkomplex zu rechnen. Sie wird bei der präparativen Isolierung des Lignins, das durch Säure nicht gelöst wird, nicht mit erfaßt. Wir zählen sie auch deshalb nicht dem in der Mittellamelle lagernden Lignin zu, weil sie davon örtlich getrennt in der Zellwand vorkommt.

Es ist bekannt, daß der Nachweis der „Verholzung" in sehr vielen Fällen durch Phloroglucin-Salzsäure geführt worden ist. Diese als Ligninreaktion bekannte Reaktion unterscheidet sich von der oben für die Primärlamellensubstanz angegebenen dadurch, daß sie fast augenblicklich und in wäßriger Lösung auftritt, während die Reaktion auf die Primärlamellensubstanz längere Zeit benötigt und nur in alkoholischer Lösung durchführbar ist. Nun wird aus Gründen der besseren Löslichkeit des Phloroglucins und weil die alkoholische Lösung eine „weitgehendere" Verholzung anzeigt, meistens diese empfohlen.[1]) Es leuchtet ohne weiteres ein, daß durch die Gegenwart des Alkohols Verholzung vorgetäuscht werden kann.

Da der rote Farbstoff, der aus Lignin entsteht, in Alkohol bzw. wäßrigem Alkohol löslich ist, so kommt die weitere Unsicherheit hinzu, daß — falls die Beobachtung auf längere Zeit ausgedehnt wird — eine Diffusion des Farbstoffs in die nicht reagierenden Schichten der Membran erfolgen könnte. Auf diese Gefahren beim Nachweis der Verholzung hinzuweisen, mag angesichts der Widersprüche, denen man bei der Anwendung verschiedener Reagenzien begegnet, nützlich sein.[2])

---

[1]) Vgl. z. B. H. Molisch, Mikrochemie der Pflanze, Jena 1921; O. Thunmann, Pflanzenmikrochemie, Berlin 1913.

[2]) Vgl. C. Mäule in M. Fünfstück, Beiträge zur wissenschaftl. Botanik, Stuttgart 1901; F. C. v. Faber, Ber. d. bot. Ges. 22, 177 (1904); W. M. Harlow, Techn. Publ. 24, Newyork State College of Forestry, 1928.

Digitized by Google

Max Lüdtke,

Zur Kenntnis der pflanzlichen Zellmembran.

Fig. 2.

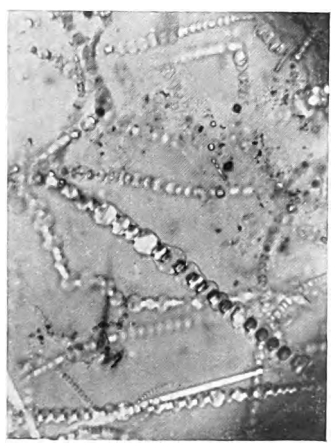


Fig. 1.

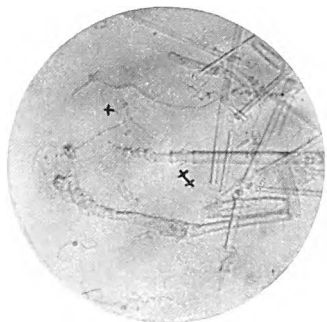


Fig. 5.

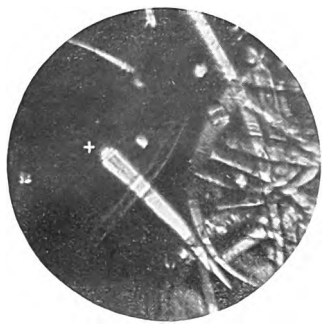


Fig. 4.

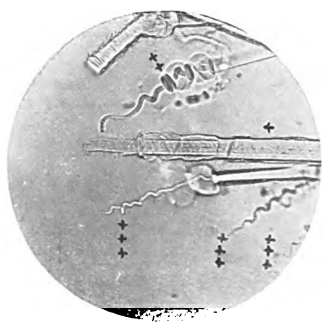


Fig. 3.

Quellungsbilder von Bambusfaser in Kupferamminlösung.

Digitized by Google

Digitized by Google

II. Über Quellungserscheinungen an Bambusfasern und ihre Bedeutung für den Aufbau der pflanzlichen Zellmembran.

1. *Über das perlschnurartige Aufquellen von Faserzellen in Kupferamminlösung.*

Behandelt man die nach dem Chlordioxyd-Aufschluß von Bambushalmen erhaltenen Zellelemente mit Kupferoxyd-ammoniak, so erhält man an den Holz- und Bastfasern sehr charakteristische Quellungsbilder. Die Fasern werden bei geeigneter Konzentration des Reagens in regelmäßigen Abständen aufgebaucht, so daß sie perlschnurartig aufgetrieben erscheinen[1]) (Fig. 1). In polarisiertem Licht erkennt man, daß zwischen zwei Aufbauchungen gerade an den Stellen der Einschnürungen Fasersubstanz unangegriffen geblieben ist. Da diese im Gegensatz zu den aufgequollenen Stellen noch doppelbrechend ist, erscheinen im Polarisationsmikroskop reihenförmig angeordnete, durch regelmäßige Zwischenräume getrennte, hell aufleuchtende Flecken (Fig. 2).

Die Entfernung zwischen zwei Einschnürungen beträgt bei Bambus etwa 10—30 μ. Die Entfernung ist an den Enden der Fasern geringer als in der Mitte.

Steigert man die Wirkung des Quellungsmittels z. B. durch Erhöhung der Kupferkonzentration, so vergrößern sich die Aufbauchungen, bis unter Zerreißen der die Faser umgebenden Außenhaut Lösung eintritt. Offenbar ist diese Außenhaut für das Kupferreagens durchlässig, sie zerreißt, wenn die Quellung der unter ihr liegenden Kohlenhydratschicht einen bestimmten Wert übersteigt. Die Substanz an den Einschnürungen widersteht länger, sie geht aber bei

[1]) Wie festgestellt wurde, geben auch andere Quellungsmittel diese Erscheinung. Geprüft wurden Schwefelsäure, sowie diese in Verbindung mit anderen Reagenzien, ferner konz. Alkali und dieses zusammen mit Schwefelkohlenstoff. Auch konz. Salzlösungen zeigen dieselben Quellungsbilder, wenn sie auch mit all diesen Reagenzien lange nicht so schön zu sein pflegen, wie in Kupferoxydammoniak. Über derartige Quellungsbilder in konz. Salzlösungen berichtet auch soeben P. P. v. Weimarn, Koll.-Z. 44, 63 (1928).

Digitized by Google

genügender Konzentration der Kupferlösung schließlich auch in Lösung. Ungelöst bleibt zunächst nur der gewundene Innenschlauch der Faser (Plasmareste); vgl. dazu Fig. 4, und zwar die mit $^{+++}$ bezeichneten Stellen.

Die beschriebene Erscheinung wird nicht nur an Holz- und Bastzellen beobachtet, sondern bekanntlich auch an Pflanzenhaaren, z. B. bei der Baumwollfaser.

J. v. Wiesner[1]) hat die Erscheinung durch die Annahme erklärt, daß die Außenhaut der Fasern (bei Holz- und Bastfasern die „Primärlamelle", bei Samenhaaren die „Kutikula") reißt und an den Einschnürungen zusammengeschoben wird. Es kann kein Zweifel darüber sein, daß eine wichtige Ursache der Quellungserscheinungen eine besondere Außenhaut der Faser ist, die zunächst eine homogene Lösung der von ihr umschlossenen Kohlenhydratschichten verhindert; man wird daher immer da, wo die beschriebene Erscheinung an Fasern beobachtet wird, mit genügender Sicherheit auf die Anwesenheit einer Außenhaut schließen, was wie unten gezeigt wird, für eingehendere Untersuchungen über den Bau der Zellwand von großem Nutzen werden kann. Die Ursache für die regelmäßigen Einschnürungen ist aber eine grundsätzlich andere als J. v. Wiesner annahm: die Faser birgt an diesen Stellen ein Bauelement, das quer zur Faserachse gelagert ist.

Man kann die Stellen der Einschnürung deutlicher sichtbar machen, wenn man eine Faser quer zur Richtung durchschneidet und unter dem Deckglas derartig der Einwirkung des Kupferreagens aussetzt, daß dieses von der Schnittfläche her in Richtung der Faser angreifen kann. Dabei beobachtet man, daß die Faser bis zu einer Querwand[2]) schnell zerfließt. Die Substanz dieser Querwand widersteht länger, wird schließlich — bei genügend hoher Konzentration

[1]) Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. 3. Aufl. Leipzig 1918, Bd. 3, S. 53ff.

[2]) Wenn im folgenden von Querwänden gesprochen wird, so soll damit nichts über die Form dieses Bauelementes ausgesagt sein. Ob es sich um eine Querhaut handelt, die alle Schichten der Membran vollständig durchzieht oder nur teilweise, bleibt noch zu untersuchen.

Digitized by Google

des Reagens — aber auch gelöst, worauf die Auflösung wieder mit beschleunigter Geschwindigkeit bis zu einer folgenden Querwand fortschreitet und so fort. Die so gekennzeichneten Querwände entsprechen den Einschnürungsstellen beim perlschnurartigen Aufquellen der intakten Fasern. Legt man solche bloßgelegten Querwände zweckmäßig unter Zuhilfenahme des Péterfischen Mikromanipulators auf die Seite, so machen sie den Eindruck einer durchlochten Scheibe, durch die sich der Innenschlauch der Faser zieht. In gewissen Quellungsstadien erscheinen die Querwände als zwei nebeneinander stehende, senkrecht zur Faserrichtung gelagerte Querschichten, vgl. dazu Fig. 3, die mit $^{++}$ bezeichnete Stelle. Die Ursache für die perlschnurartige Aufquellung der Fasern ist also darin zu suchen, daß die Außenhaut jeweils an den Einschnürungen mit den so gekennzeichneten Querwänden verwachsen ist.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß die Membran der langgestreckten Fasern in regelmäßige Abschnitte unterteilt ist. Diese Folgerung beschränkt sich nicht auf die Faserzellen des Bambus, sie gilt ganz allgemein für fast alle Holz- und Bastfasern sowie Pflanzenhaare, wie aus der von anderen Autoren[1]) beobachteten perlschnurartigen Aufbauchung jetzt ohne weiteres angenommen werden kann. Es ist durchaus zu erwarten, daß die Durchbildung der Unterteilungen in den einzelnen Pflanzenfamilien schwankt, so daß vielleicht in gewissen Fällen nur schwache Andeutungen von Querelementen vorhanden sein werden. H. Aisslinger[2]) weist darauf hin, daß die Zellen einiger Bastfaserpflanzen die lampenförmige Aufquellung nur un-

---

[1]) J. v. Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs 3. Aufl., Leipzig 1921, Bd. 3, S. 53f.; F. v. Höhnel, Die Mikroskopie der technisch verwendeten Faserstoffe, Wien 1905, 2. Aufl.; H. Aisslinger, Diss. Zürich 1907; R. Korn, Jahresber. d. Vereinig. f. angew. Bot. 7, 189 (1910); A. Herzog, Kunststoffe 1, 401 (1911); R. Schwede, Jahresber. d. Vereinig. f. angew. Bot. 16, 8 (1918); H. Reimers, Mittl. d. Dtsch. Forsch.-Inst. f. Textilstoffe, Karlsruhe 1921, S. 68; E. Schilling, Mittl. d. Forsch.-Inst. Sorau 2, 127 (1921).

[2]) Diss. Zürich 1907, S. 33.

Digitized by Google

deutlich zeigen, vgl. dazu die Tabelle auf S. 56, sowie die zugehörigen Bemerkungen.

Die aufgedeckten Verhältnisse spielen eine wesentliche Rolle bei dem Verhalten der Faser gegen Mineralsäuren. Bekanntlich werden Fasern schon durch Einwirkung von Mineralsäuren geringer Konzentration angegriffen; sie werden spröde und zerbrechen leicht zu kürzeren Stücken.[1]) Es läßt sich feststellen, daß die Bruchstellen mit den Einschnürungsstellen im obigen Quellungsbild zusammenfallen. Etwas stärkere Säure zerlegt die Faser in Stücke der Größe, die der Entfernung zwischen zwei Einschnürungen im Quellungsbild entsprechen. In Kupferamminlösung zerfließen Fasern nach der Säurebehandlung *ohne* Aufbauchung. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, daß Mineralsäuren in Fasern zunächst die Substanz der Primärlamelle und der Querelemente angreift, woraus zu folgern ist, daß die bekannte Faserschwächung nach Behandlung mit Mineralsäuren zunächst durch die Zerstörung dieser Schichten verursacht ist.

Fragt man sich, wodurch die beobachtete Unterteilung der Zellwand im besonderen verursacht ist, so sollte man eine Antwort darauf in der Entwicklungsgeschichte der Zellwand finden. Die heute in der Pflanzenphysiologie üblichen Anschauungen über die Bildung pflanzlicher Zellwände bieten indessen *keine* Anhaltspunkte.

In der alten botanischen Literatur findet man die Auffassung, nach der die Faserzellen durch Fusionierung von Parenchymzellen entstanden sind.[2]) Bestände diese Auffassung zu Recht, so könnte die festgestellte Unterteilung der Faserzellwand etwa auf eine partielle Zellfusion der Cambium-Tochterzellen in jugendlichem Stadium zurückzuführen sein, also auf einen Vorgang wie er ähnlich bei der Bildung von Pilzfäden auftritt.[3]) Indessen ist diese Auffassung in späteren Arbeiten über die Entstehungsweise der Zellwand nicht anerkannt

---

[1]) Man macht hiervon z. B. bei der sog. Carbonisierung von Halbwollstoffen zur Regenerierung der Wolle Gebrauch.

[2]) J. Meyen, Arch. f. Naturgesch. (herausgegeb. von Wiegmann) 4, 297 (1838).

[3]) A. de Bary, Vergleichende Morphologie u. Biologie: 1. Pilze, Leipzig 1884; A. Meyer, Bot. Ztg. 60, 139 (1902).

Digitized by Google

worden. Man nimmt heute an[1]), daß sich die in der Cambiumschicht durch Teilung der Cambiumzellen in tangentialer, horizontaler und auch radialer Richtung entstehenden Tochterzellen durch Apposition, Intussuszeption und Dehnung[2]) zu Faserzellen ausbilden, wobei den einzelnen Wachstumsfaktoren von den verschiedenen Forschern eine sehr verschiedene Bedeutung beigelegt wird. Eine derartige Auffassung über das Membranwachstum bietet nicht viel für eine Erklärung der beobachteten Abschnitte in den langen Faserzellen.

Man wird fernerhin zu fragen haben, ob die Membranunterteilung erst *nachträglich* in der Faser entstanden ist. Einige Autoren haben Querfächerung und Querlamellierung beschrieben.[3]) Andere Autoren haben ein an sich perlschnurartiges Aussehen von Bastfasern aus jungem Pflanzenmaterial beobachtet.[4]) Als Ursache für letztere Erscheinung wird meistens Druck von Parenchymzellen auf die Fasern angegeben. Es ist sehr zweifelhaft, ob diese vereinzelt oder unregelmäßig auftretenden Erscheinungen mit der in Frage stehenden, ganz allgemein gültigen Beobachtung in irgendeinem Zusammenhang stehen.

Danach vermögen die bisherigen Äußerungen von botanischer Seite unsere Beobachtungen nicht zu erklären.

Die folgenden Ausführungen bieten ein weiteres Verständnis für die beobachteten Zellwandabschnitte.

---

[1]) K. Sanio, Jahrb. wiss. Bot. 9, 50 (1873); G. Krabbe, Abhandl. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1886; Jahrb. wiss. Bot. 18, 346 (1887); W. Raatz, Jahrb. wiss. Bot. 23 567 (1892); J. Klinken, Bibliotheca botanica, Heft 84, 1914; F. Neeff, Ztschr. f. Bot. 12, 225 (1920); J. W. Bailey, Am. Journ. of Botany 10, 499 (1923); A. Kleinmann, Bot. Arch. 4, 113 (1923); A. Ursprung u. G. Blum, Jahrb. wiss. Bot. 63, 1 (1924).

[2]) Wie v. Wiesner hervorhebt, kann die Dehnung nur indirekt etwa durch Reizwirkung am Wachstum beteiligt sein. Wiesner, Die Elementarstruktur, Wien 1892, S. 248.

[3]) Z. B. K. Sanio, Bot. Ztg. 21, 93 (1863); G. Krabbe, Jahrb. wiss. Bot. 18, 404 (1887); C. Correns, Jahrb. wiss. Bot. 23, 308ff. (1891); Ber. Dtsch. Bot. Ges. 11, 410 (1893); H. Aisslinger, Diss. Zürich 1907; O. Warburg, Ber. Dtsch. Bot. Ges. 11, 425 (1893); A. Saupe, Flora 70, 257 (1887).

[4]) H. v. Mohl, Bot. Ztg. 11, 753 (1853); L. Dippel, Das Mikroskop, Braunschweig 1898, 2. Bd., S. 148, der Autor beobachtete dies an jungen Trieben von Fagus silvatica.

Digitized by Google

2. Über Schichtung und Streifung der Zellwand.

Läßt man ammoniakalische Kupferlösungen auf aufgeschlossene Bambusfasern wirken, die einige Zeit in Natronlauge (5—18 Proc.) gelegen haben, oder die mit alkoholischer Salzsäure kurz aufgekocht und dann oberflächlich gewaschen wurden, so beobachtet man an quergeführten Schnittflächen von starkwandigen Fasern ein Heraustreten verschiedener Schichten in der Längsrichtung, vgl. Fig. 4 die mit + gekennzeichnete Stelle. Ein ähnliches Bild ist bereits einmal von C. v. Nägeli gegeben worden.[1]) Günstige Objekte lassen die Schichtung auch durch bloße mikroskopische Beobachtung von Schnitten erkennen. Sie ist den Botanikern daher schon seit langem bekannt.[2]) Auch an Parenchymzellen kann die Schichtung beobachtet werden. Bei ihnen läßt sich unter dem Mikroskop erkennen, daß der innere Teil der Zelle bei der Sprengung der Außenhaut herausgeschleudert wird[3]), und daß sich die Erscheinung unter Umständen an einer weiter nach innen gelegenen Schicht nochmals wiederholt.[4])

Fig. 3 zeigt bei der durch + und Fig. 5 bei der durch + + gekennzeichneten Faser die Schichtung noch in einer anderen Form. Durch Quellung und teilweise Ablösung der äußeren Schichten lassen sich zunächst wieder gut die Querhäute erkennen, die der Auflösung in Richtung der Faserachse stets einen gewissen Widerstand bieten. Darüber hinaus läßt sich besonders an Fig. 5 feststellen, daß jede einzelne Schicht dieselben perlschnurartigen Aufquellungen

---

[1]) Bot. Mittlg. Bd. II, S. 87 (1866).

[2]) Vgl. z. B. E. Strasburger, Über den Bau und das Wachstum der Zellhäute, Jena 1882; C. Correns, Jahrb. f. wiss. Bot. 13, 254 (1891); Zusammenfassung bei H. Reimers, Mittlg. d. Deutsch. Forsch.-Inst. f. Textilstoffe, Karlsruhe 1922, S. 109.

[3]) In Fig. 5 + andeutungsweise zu erkennen; hier, sowie auch bei den Objekten der übrigen Figuren war die direkte mikroskopische Beobachtung immer viel deutlicher als das photographische Bild.

[4]) An den dünnen Holzzellen konnte bei unserem Verfahren ein Hervortreten verschiedener Schichten nicht beobachtet werden, vermutlich weil in ihnen kein Schichtenkomplex vorliegt.

Digitized by Google

zeigt, wie die intakte Faser infolge des Vorhandenseins der Primärlamelle.

Es ist naturgemäß schwierig, alle Schichten gleichzeitig in einem derartigen Objekt wie dem der Fig. 5 zum Aufquellen zu bringen und zu photographieren, da die inneren Schichten mit dem Reagens erst später in Reaktion treten

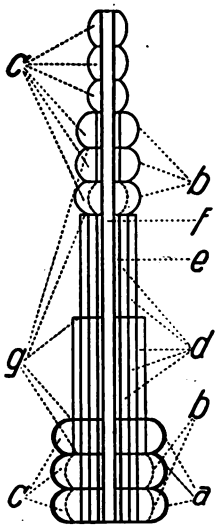


Fig. 6. Schematische Darstellung eines Quellungsstadiums einer Holzfaser von Bambus mit verdickter Membran.[1])
a Primärlamelle. *b* Zwischenhäute, infolge Quellung der darunter liegenden Kohlenhydrate aufgebaucht. *c* Gequollene Kohlenhydrate. *d* Schichten der Sekundärlamelle. *e* Tertiärlamelle. *f* Lumen. *g* Querhäute.

als die äußeren, die dann unter Umständen bereits in Lösung gegangen sind. Zur Verdeutlichung ist das Quellungsbild in Fig. 6 nochmals schematisch dargestellt, worin auch angedeutet ist, daß mehrere Schichten untereinander perlschnurartig aufquellen können, was wiederholt beobachtet wurde. Aus diesen Beobachtungen muß auf Grund der oben gegebenen einzig möglichen Erklärung für das perl-

[1]) In der Darstellung ist nicht zum Ausdruck gebracht, daß die Entfernung der Querschichten voneinander gegen Ende der Faser abnimmt.

Digitized by Google

schnurartige Aufquellen die für das Wesen des Membranbaus wichtige Folgerung gezogen werden, *daß jede Innenschicht genau so wie die ganze Faser von einer Haut umgeben ist, und daß die Innenschichten genau wie die unmittelbar unter der Außenhaut folgende erste Schicht in regelmäßige in Richtung der Faser aufeinanderfolgende Einheiten unterteilt sind.*

Die chemische Natur der beobachteten Zwischenhäute ist noch ungeklärt. Die Annahme liegt nahe, daß sie aus demselben Material wie die Außenhaut der Faser bestehen, also aus einer furfurolgebenden Substanz, vielleicht von der Art der im Holz schon festgestellten Glukuronsäureanhydride.

C. v. Nägeli[1]) — C. Correns[2]) schloß sich dem im wesentlichen an — hat die Erscheinung der Schichtung der Membran durch Annahme abwechselnd wasserreicher und wasserärmerer Schichten gedeutet. Durch die Auffindung der Zwischenhäute ist diese Deutung hinfällig. Ebenso ist die sogenannte „Kontaktflächentheorie" Strasburgers[3]) widerlegt, der die Schichtung durch unmittelbare Aneinanderlagerung selbständiger Schichten erklärte. Dieser Forscher nahm gegen das Innere der Zelle, also auf der Innenseite der Tertiärlamelle die Existenz eines „Grenzhäutchens" an, das von anderen Autoren bestritten wurde. Gilt die Umhüllung der Kohlenhydratlamellen durch Zwischenhäute konsequent, so müßten auch wir dieses Grenzhäutchen folgern.

Bekanntlich zeigen Fasern eine Längsstreifung. C. v. Nägeli und E. Strasburger übertrugen die für die Schichtung gegebenen Erklärungen auch auf die Längsstreifung. Da die Ähnlichkeit im Verhalten beider Erscheinungen in der Tat nicht zu verkennen ist, so liegt es nahe, die oben

[1]) C. v. Nägeli, Pflanzenphysiologische Untersuchungen, Heft 2, 1858; Sitzber. d. Bayr. Akad. d. Wiss. München 1, 282 (1864); 2, 114 (1864); C. v. Nägeli u. S. Schwendener, Das Mikroskop, Leipzig 1877, 2. Aufl., S. 433.

[2]) Jahrb. wiss. Bot. 23, 254 (1891); Ber. Dtsch. Bot. Ges. 11, 410 (1893).

[3]) E. Strasburger, Über den Bau und das Wachstum der Zellhäute, Jena 1882; histologische Beiträge, Heft 2 (1889); Jahrb. wiss. Bot. 31, 511 (1898); G. Krabbe, Jahrb. wiss. Bot. 18, 346 (1887).

Digitized by Google

für die Schichtung gewonnene Erklärung auf die Längsstreifung zu übertragen und auch die Längsstreifung der Fasern auf das Vorhandensein radialer Längshäute zurückzuführen.[1]) Fig. 7 verdeutlicht im Querschnitt die unter

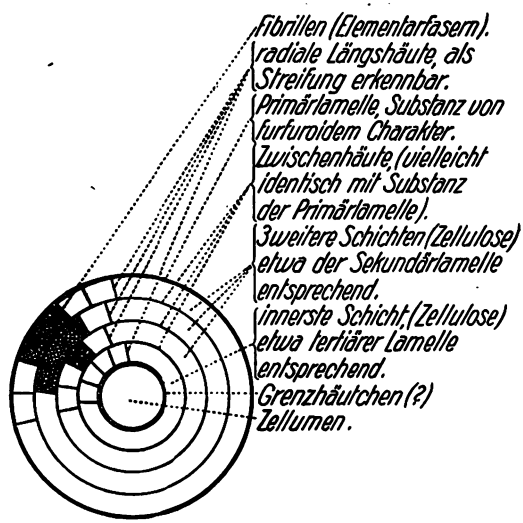


Fig. 7. Schematischer Querschnitt durch eine Holzfaser mit verdickter Membran.

dieser Voraussetzung sich ergebende Zellwandanordnung der verdickten Holzfaser von Bambus. Für die Andeutung von „Elementarfasern" in der Fig. 7 vgl. den folgenden Abschnitt.

3. *Über den Zusammenhang der Quellungserscheinungen mit den Zellwandeinheiten von Hess und Schultze.*

Es ist nun sehr wahrscheinlich geworden, daß die beschriebenen Quellungserscheinungen in unmittelbarem Zusammenhang mit den kürzlich von K. Hess und G. Schultze[2]) beobachteten neuen Zellwandeinheiten aus den Bastfasern

[1]) Im Quellungsbild wären dann an den Aufbauchungen Einkerbungen in Längsrichtung der Faser zu erwarten. Diese sind indessen noch nicht beobachtet worden.

[2]) A. **456**, 55 (1927).

Digitized by Google

der Ramie stehen. Die Länge dieser Einheiten, die sehr dünne Blättchen sind, ist, wenigstens in Fasern, die aus gleichen Höhen von der Wurzel des Schaftes stammen, ziemlich konstant. Sie werden, wie aus der Art ihrer Freilegung durch Hess und Schultze durch partielle Faser-Acetylierung gefolgert wurde, gegeneinander durch eine Schicht einer schneller als sie selbst bei der Acetylierung reagierenden Substanz abgegrenzt, für die offen gelassen werden mußte, welcher Natur sie ist. Wenn diese Einheiten auch noch nicht aus den Zellelementen des aufgeschlossenen Bambus isoliert worden sind, so wird der Zusammenhang der Quellungserscheinung und dieser Einheiten durch die Beobachtung gesichert, daß auch die Ramiefasern die Quellungserscheinung zeigen, und daß dabei die Abstände zwischen zwei Einschnürungen der Länge der nach Hess und Schultze bloßgelegten Einheiten entsprechen.[1]) Danach kann angenommen werden, daß diese blättchenförmigen Einheiten von Querelementen, tangentialen Längshäuten (Schichtung) und radialen Längshäuten (Streifung) begrenzt sind.

Die Beurteilung der Zellwand-Einheiten ist noch nicht gesichert.[2]) Im besonderen ist noch nicht entschieden, ob sie als optisch einheitliche Krystalle oder als Bündel parallel geordneter kleinerer Einheiten von Krystallcharakter aufzufassen sind, die etwa den von botanischer Seite schon früh beobachteten Fibrillen oder Primitivfasern[3]) entsprechen könnten. In letzterem Falle würde die Länge der Einheiten der Länge der Fibrillen entsprechen, die dann durch Bestimmung des Abstandes zweier

[1]) Herrn Dr. Rein verdanke ich die Beobachtung, daß die Quellungserscheinung an Ramiefasern nur verhältnismäßig schwach ist, was auf eine nur schwache Ausbildung der Außenhaut zurückzuführen wäre. Der Abstand zwischen zwei Einschnürungen im Quellungsbild wurde zu 75—100 μ bestimmt. Die Länge der nach Hess und Schultze isolierten Einheiten betrug bei einer vergleichenden Messung ebenfalls zwischen 75 und 100 μ.

[2]) Die Röntgenuntersuchung dieser Einheiten ist im Gang. Hess.

[3]) J. Meyen, Wiegmanns Arch. f. Naturgesch. 4, 297 (1838); J. G. Agardt, De cellula vegetabili, Lund 1852; Bot. Ztg. 11, 9 (1853); H. Crüger, Bot. Ztg. 12, 57, 833 (1854).

Digitized by Google

Einschnürungen im Quellungsbild verhältnismäßig leicht bestimmt werden könnte.

4. *Bemerkungen zu dem Feinbau der Faser.*

Es erhebt sich zuletzt die Frage, ob nicht auch innerhalb der so umgrenzten Zellwand-Einheiten kleinere Einheiten wie etwa die Fibrillen gegeneinander durch ein ähnliches System von Zwischenhäuten abgegrenzt sein können und wieweit schließlich die in dieser Weise aufgezeigte organisierte Anordnung von Substanzen chemisch differenter Natur in der Zellwand geht. Zweifelsohne müssen die Fibrillen gegeneinander verschiebbar sein, denn auf dieser Tatsache beruht die Erscheinung der „Verschiebungen". Es sind dies Knickstellen, die durch Druck in vertikaler Richtung auf die Faser hervorgerufen werden.[1]) Ferner wird Papier, das besonders dicht sein soll, wie z. B. Zigarettenpapier bis zum „Fibrillieren", d. h. bis zum Zerfasern zu Elementarfasern zermahlen. Und schließlich hat man die Faser durch Behandlung mit chemischen Reagenzien, z. B. Säuren, Schultzes Gemisch[2]) oder durch Verdauung zu Fibrillen aufteilen können.[3]) Diese Faseraufteilungen könnten durch die Annahme von Fibrillen[4]), zwischen denen sich dünne Häute befinden, eine Erklärung finden. Die Häute könnten allerdings nur sehr dünn sein.

---

[1]) Hierauf sei besonders hingewiesen, da in letzter Zeit wiederholt Versuche gemacht wurden, diesen Vorgang in komplizierter Weise etwa durch Gleitflächen zu erklären [vgl. A. Frey, Ztschr. f. Mikroskopie 67, 597 (1927)]. Man kann die Erscheinung nachahmen, wenn man partiell aufgeschlossene Holzstücke etwa vom Bambus, deren Mittellamelle bereits angegriffen ist, und welche die einzelnen Fasern nur noch unvollkommen zusammenhält, zwischen den Fingern in der Längsrichtung zusammenpreßt. Es treten dann Knickstellen auf, die den Verschiebungen durchaus gleichen. Bei Anwendung großer Drucke kann man, wie W. Robinson zeigte, das Bild auch an Holzstücken erzeugen [Transact. Roy. Soc. (B) 210, 49 (1920)].

[2]) H. Crüger, Bot. Ztg. 12, 57, 833 (1854); F. Brand, Ber. Dtsch. Bot. Ges. 24, 64 (1906).

[3]) Herm. Otto, Beitr. z. allgem. Bot. 1, 190 (1918); G. Haberlandt, Beitr. z. allgem. Bot. 1, 501 (1918).

[4]) H. v. Mohl, Bot. Ztg. 11, 753 (1853) und C. v. Nägeli, Bot.

Digitized by Google

Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, daß bereits C. v. Nägeli und S. Schwendener[1]) auf Grund theoretischer Überlegungen annahmen, daß die kleinsten Einheiten, die Micelle, durch eine Kittsubstanz miteinander verbunden sind. Ein Beweis hierfür liegt indessen nicht vor.

Herr Dr. C. Trogus hat folgende Überschlagsrechnung angestellt: Nimmt man die Micelle der Cellulose zu Würfeln mit 100 Å.-E. Kantenlänge an, was indessen den tatsächlichen Verhältnissen nicht genau entsprechen dürfte, aber für eine Überschlagsrechnung ausreichen mag, und setzt man voraus, daß die Kittsubstanz annähernd das spezifische Gewicht der Cellulose hat und das Cellulosemicell in monomolekularer Schicht (5 Å.-E.) umgibt[2]), so errechnet sich ein Kittsubstanzgehalt von 23 Proc. der Cellulose. [Wenn die Kante des Micellwürfels 100 Å.-E. = 10^{-6} cm ist, ergibt sich die Oberfläche des Würfels zu $6 . (10^{-6})^2$ cm². In 1 cm³ sind 10^{18} solcher Micellwürfel mit einer gesamten Oberfläche von $6 . 10^{-12} . 10^{18} = 6 . 10^6$ cm² (= 6000 m²!) Das Volumen der Kittsubstanz ist bei molekularer Schichtdicke von 5 Å.-E. (= $5 . 10^{-8}$ cm) $6 . 10^6 . 5 . 10^{-8} = 30 . 10^{-2}$ cm³ = 0,3 cm³, d. h. auf 1 cm³ Cellulose kommen 0,3 cm³ Kittsubstanz, d. i. 23 Proc.]

Nimmt man dagegen an, daß größere Celluloseeinheiten von der Kittsubstanz umhüllt werden, wie z. B. die meßbaren Einheiten von Hess und Schultze, so ergibt sich unter den gleichen Voraussetzungen und bei den Kantenlängen 100 μ, 20 μ und 1 μ dieser Einheiten ein Kittsubstanzgehalt von rund 2 Promille. Die Rechnung ergibt sich genau wie oben. Auch sie macht selbstverständlich keinen Anspruch auf Exaktheit, sie läßt aber erkennen, daß angesichts der praktisch nur geringen Mengen an derartigen Nichtcellulosestoffen in der Faser,

---

Mittl. 2, (1866) bestritten entgegen den Angaben von Meyen, Agardt und Crüger das Vorhandensein der Fibrillen. Erst in neuerer Zeit haben sich einige Forscher wieder dafür eingesetzt. Vgl. neben den unter Anmerkung 1 und 3 genannten Autoren auch W. L. Balls und H. A. Hancock, Proc. Roy. Soc. 93, 426 (1922); 99, 130 (1926); R. O. Herzog, B. 58, 1254 (1925); Z. Ang. 39, 297 (1926).

[1]) C. v. Nägeli und S. Schwendener, Das Mikroskop, 2. Aufl. Leipzig 1877, S. 424f. Ferner die Dermatosomenhypothese von J. Wiesner, Sitzungsber. der Akad. d. Wiss. Wien, 93, 1. Abt. 17 (1886) sowie auch neuerdings R. O. Herzog, N. 12, 955 (1924); P. Klason, Papierfabrikant 22, 373 (1924); R. O. Herzog, B. 58, 1256 (1925); Z. Ang. 39, 299/300 (1926).

[2]) Also eine Schicht von der Dicke zweier Moleküle zwischen je zwei Micellen. Falls die Schicht zwischen zwei Micellen (bzw. zwischen den Einheiten von Hess und Schultze) nur eine Moleküldicke besitzt, sind die Werte für die Menge der Kittsubstanz halb so groß.

Digitized by Google

deren Verteilung kaum bis auf so kleine Einheiten von 100 A.-E. Kantenlänge gehen kann. Viel wahrscheinlicher dürfte eine Verteilung zwischen Einheiten sein, die in der Größenordnung der von Hess und Schultze ermittelten Einheiten liegt.

Vor kurzem wurde gezeigt[1]), daß Cellulose und andere analog gebaute Kohlenhydrate[2]) in der Zellwand weder in chemischer Bindung mit Lignin verknüpft sein können, noch in Form homogener Mischungen darin miteinander vorkommen.[3]) Die am Bambus aufgedeckte Verteilung der Zellwandkomponenten bestätigt die früheren Ausführungen in erhöhtem Maße. Man hat den unvollkommenen Auflösungsvorgang von rohen Fasern gegenüber der daraus durch Aufschluß und Reinigung hervorgegangenen Cellulose häufig auf chemische Bindung von Cellulose an die anderen Zellwandkomponenten zurückführen wollen. Demgegenüber muß hervorgehoben werden, daß die Auflösung nicht nur eine Funktion der Teilchen- bzw. der Micellgröße ist, sondern in weitem Maße von dem Vorhandensein des Systems von Zwischenhäuten abhängt, die die Fasern in einzelne Kammern teilen. So wird es verständlich, daß ein Lösungsmittel, welches die isolierte Substanz löst, dieselbe Substanz im Verband der unbehandelten Zellwandpräparate nur im

---

[1]) M. Lüdtke, B. 61, 465 (1928).

[2]) Vgl. auch diese Abhandlung, I. Teil.

[3]) Hiergegen wenden sich soeben K. H. Meyer und H. Mark [B. 61, 465 (1928)]. Die Autoren übersehen, daß nicht nur das Auftreten der Chlorzinkjodreaktion bei zermahlener Holzsubstanz gegen ihre Auffassung spricht, sondern ganz besonders die örtlich differenzierte Verteilung der Zellwandkomponenten und schließlich die Tatsache, daß sämtliche bisher untersuchten Ester und Äther der Cellulose die Chlorzinkjodreaktion nicht geben. Meyer und Mark meinen, daß durch Zermahlen die chemische Bindung zwischen Cellulose und Lignin gelöst werden kann und verweisen auf den Diamanten, bei dem durch solche Behandlung C–C-Bindungen gesprengt würden. Abgesehen davon, daß es a priori ganz unsinnig erscheint, daß ein Ester durch Vermahlen in seine Komponenten zersprengt wird, wurde 1 g Nitrocellulose (Faserform) 48 Stunden lang in der Kugelmühle zermahlen: Es trat danach keine Spur einer Chlorzinkjodreaktion auf. Die Ansicht von Meyer und Mark, daß die frühere Beweisführung nicht stichhaltig sei, muß zurückgewiesen werden.

Digitized by Google

beschränkten Maße aufzunehmen vermag. Es wäre verfehlt, in solchen Fällen chemische Bindung anzunehmen. Die sogenannten Aufschlußmittel wirken — mindestens im Falle der Cellulose und vieler analog gebauter Kohlenhydrate — nicht durch Hydrolyse, sondern dadurch, daß sie die Hüllsubstanzen zerstören und dem Extraktionsmittel Zugang zu den freigelegten Stoffen gestatten. Eine weitgehende Zerkleinerung muß diesen Vorgang naturgemäß begünstigen. Dieselben Verhältnisse spielen bei der Färbung[1]) und der Verdauung von Fasern eine ausschlaggebende Rolle.[2])

Die Pflanzenzelle als Organismus läßt sich auch in isoliertem Zustand nicht ausschließlich vom chemischen oder ausschließlich vom physikalischen Standpunkt aus erfassen. Morphologie, biologische Funktion, chemische Substanz und physikalisches Verhalten stehen in Beziehung zueinander und müssen als Ganzes gesehen werden.

Versuche.

1. *Aufschluß der Bambushalme mit Chlordioxyd-Natriumsulfit.*

Als Ausgangsmaterial dienten die gelagerten, gelben 2—4 cm dicken Internodien einer japanischen Bambusart[3]) (6,31 Proc. Feuchtigkeit, 1,28 Proc. Asche), die in kleine Stücke zerspalten, mit der 8- bis 10fachen Menge heißen Wassers ausgezogen und schließlich in der bekannten Weise[4]) mit Chlordioxydlösung (höchstens 0,25 Proc.) und 2-proc. Natriumsulfit behandelt wurden. Das Flottenverhältnis war etwa 1:7. Nach 13maliger Wiederholung war ein Chlordioxydverbrauch nicht mehr feststellbar. Nach dem Aufschluß verblieben 55,9 Proc. Substanz mit einem Aschengehalt von 0,25 Proc. Pentosangehalt: 1,8517 g Substanz gaben 0,3690 g Furfurol-phloroglucid, d. i. 0,3354 g Pentosan (ber. nach Kröber), d.i. 18,1 Proc.; 150 ccm Destillat bei 160°, kalt gefällt.

Pentosangehalt der Parenchymzellen: Der gleiche Zellstoff wurde auf einem sehr feinen Sieb geschüttelt. Der durchgehende Anteil be-

[1]) Für die Kutikula des Pflanzenhaares sind sie besonders durch R. Haller [Zs. f. Farben- u. Textilindustrie 6, 126 (1907)] u. W. Minajeff [Zs. f. Farbenindustrie 7, 3, 17 (1908)] eingehender untersucht worden.

[2]) So z. B. G. Haberlandt, Beitr. z. allgem. Bot. 1, 501 (1918)].

[3]) Bezogen von der Firma J. H. Ramseger & Co. Hamburg, Spezies unbekannt.

[4]) E. Schmidt u. E. Graumann, B. 54, 1860 (1921).

Digitized by Google

stand nach mikroskopischer Untersuchung aus Parenchymzellen, denen nur wenige Fasern beigemengt waren. 0,4319 g Substanz (trocken und aschefrei) gaben 0,1864 g Furfurol-phloroglucid, d. i. 0,1698 g Pentosan, d. i. 39,32 Proc. 150 ccm Destillat bei 160°, kalt gefällt.

Ein frisch gepflückter grüner Bambushalm, wie oben aufgeschlossen, ergab 36,1 Proc. Zellstoff.

2. *Xylanabtrennung aus Bambuszellstoff.*

104 g aufgeschlossenes Material (7,5 Proc. Feuchtigkeit, 0,25 Proc. Asche) wurden 6 mal hintereinander mit je 1 Liter 2-proc. Natronlauge 14 Stunden lang in voll gefüllter, gut schließender Stöpselflache unter Schütteln extrahiert. Dann gaben weitere Auszüge auf Zusatz des gleichen Volumens Methanol praktisch keinen Niederschlag mehr. Die auf Zusatz von Methanol aus den Extraktionen gewonnenen Niederschläge wurden mit 70-proc. Methanol alkalifrei gewaschen, das Methanol durch Äther verdrängt und über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet. Gesamtausbeute 9,0 g.

Die ersten Extraktionen ergaben nach der Hydrolyse ausschließlich Xylose, die als Osazon identifiziert wurde. Glucose und Mannose waren abwesend. Die Präparate färbten sich mit Chlorzinkjod violett.

Der Rückstand wurde dann in derselben Weise mit 8-proc. Natronlauge bis zur Erschöpfung behandelt. Die Ausbeute der vereinigten ersten und zweiten Extraktion betrug 7,4 g Trockensubstanz (Präparat A), die Ausbeute der vereinigten vierten bis sechsten Fraktion betrug 3,7 g (Präparat B). Die Präparate zeigten folgende Eigenschaften.

	Pentosangehalt	$\alpha^{18}_{435,8^\circ}$ [2]
Präparat A	92,7 % [1]	$-4,55^\circ$
Präparat B	77,02 %	$-4,30^\circ$
Cellulose	—	$-3,45^\circ$

Das Hydrolysat von Präparat B enthielt eine geringe Menge von Glucose, die als Glucosazon nachgewiesen wurde. Aus diesen Daten geht hervor, daß die letzten Fraktionen bereits eine geringe Menge Cellulose enthalten.

Der Rückstand nach der Extraktion mit 8-proc. Natronlauge wurde mit Wasser alkalifrei gewaschen, das schneeweiße Produkt wurde in dem Maße wie Alkali verschwindet, schwach gelb. Pentosangehalt 10,9 Proc. Drehwert in Kupferamminlösung $\alpha^{18}_{435,8^\circ} = -3,25^\circ$. [2] Nach einmaliger Fällung aus Kupferlösung durch Essigsäure ist das Präparat pentosanfrei, sein Drehwert in Kupferamminlösung $-3,45^\circ$, also mit

[1] Bestimmt nach Kröber.

[2] 4 mg-Mol Kohlenhydrat (des Vergleichs mit Cellulose wegen als $C_6H_{10}O_5$ gerechnet), 10 mg-Mol $Cu(OH)_2$, 20 mg-Mol Alkali, 1000 mg-Mol NH_3.

Digitized by Google

dem reiner Cellulose identisch. Der Drehwert änderte sich bei weiterem Umfällen und Fraktionieren nicht. Daraus geht auch die chemische Identität von Bambuscellulose mit der anderer Herkunft hervor.[1])

Reindarstellung. Präparat A wurde unter Zugabe von 10 g Kupferhydroxyd in 1 Liter etwa 25-proc. Ammoniak gelöst. Nach dem Abzentrifugieren eines sehr geringen unlöslichen Rückstandes wurde die klare Lösung bis zur schwach ammoniakalischen Reaktion mit 50-proc. Essigsäure nach und nach unter Eiskühlung versetzt. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit 50-proc. Methanol, dem 5 Proc. Essigsäure zugesetzt waren, kupferfrei, mit Methanol essigsäurefrei gewaschen und dieses schließlich durch Äther verdrängt. Das über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknete Produkt wurde noch mit 5-proc. Natronlauge einige Stunden auf der Maschine geschüttelt, wobei es geringe Menge an diese abgab; nach dem Abfiltrieren wurde es wie oben von anhaftender Natronlauge durch Essigsäure und Methanol befreit. Das Präparat war schneeweiß und hatte einen Aschengehalt von 0,3 Proc.

0,1052 g Subst.: 0,1745 g CO_2, 0,0574 g H_2O.

$C_5H_8O_4$ (132,06)	Ber.	C 45,44	H 6,11
	Gef.	„ 45,24	„ 6,10.

Furfurolwert: 0,1254 g trockne und aschefreie Substanz gaben 0,1450 g Phloroglucidniederschlag, d. i. 96,4 Proc. Xylan (Kröber). 150 ccm Destillat bei 160°[2]), kalt gefällt.

Hydrolyse: Schwache Salz- und Schwefelsäure verzuckern nur

---

[1]) K. Hess, E. Messmer u. N. Ljubitsch, A. **444**, 287 (1925); M. Lüdtke, A. **456**, 207 (1927).

[2]) E. Kröber, Journ. f. Landwirtschaft **48**, 357 (1900), hat seine Tabellenwerte nur für Xylose und Arabinose experimentell ermittelt. Für Xylan und Araban wurden sie aus den Daten der Pentosen errechnet. Es erscheint indessen fraglich, ob eine einfache Umrechnung statthaft ist. Wir konnten niemals bei direkter Bestimmung einen Furfurolphloroglucid-Wert von 100 Proc. erreichen. Bei reinsten Xylanpräparaten schwankte die Ausbeute zwischen 90 und 96 Proc. Es ist möglich, daß bei der Hydrolyse ein kleiner Anteil des Xylans nicht zu Xylose umgewandelt wird, sondern in ein anderes Produkt, das kein Furfurol bildet. Vor endgültiger Stellungnahme dazu sind weitere Versuche erforderlich.

Digitized by Google

unvollkommen.[1]) Eine bessere Ausbeute an Xylose erhält man durch verdünnte Salpetersäure.[2]) Noch höher liegt der Reduktionswert bei Anwendung höchstkonz. Salzsäure.[3]) Da dieses Verfahren aber sehr umständlich ist, wurde die von Flechsig[4]) für die quantitative Verzuckerung der Cellulose ausgearbeitete Methode nach entsprechender Abänderung auf unser Xylan übertragen. 1,1790 g trockne und aschefreie Substanz wurden in 10 ccm 75-proc. Schwefelsäure bei Raumtemperatur durch Umrühren und Zerdrücken in 2 bis höchstens 3 Std. zur Lösung gebracht. Nach Zugabe von 220 ccm Wasser wurde 2 Std. in siedendem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Anteile, die etwa von der 75-proc. Schwefelsäure nicht aufgenommen worden waren, gehen auch hierbei nicht in Lösung. Nach dem Neutralisieren mit Bariumhydroxyd und Filtrieren wurde der Rückstand 4mal mit heißem Wasser ausgezogen, das Waschwasser mit dem Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt und schließlich im Meßkolben zu 100 ccm aufgefüllt. Nach Bertrand ergaben sich 103,8 mg Cu aus 58,95 mg Xylan = 54,4 mg Xylose = 89,9 Proc. d. Th.

Das Hydrolysat enthielt keine Arabinose (geprüft durch Diphenylhydrazin.[5]) In dem auf Zusatz von Phenylhydrazin in geringer Menge ausfallenden Niederschlag war keine Mannose nachweisbar. Das in der Hitze gebildete Osazon ist vollständig in Aceton löslich (keine Glucose). Der Schmelzpunkt des Xylosazons liegt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und Wasser oder Aceton und Wasser bei 157—160°. Auf Zusatz von Brom und Cadmiumcarbonat erschienen die charakteristischen Krystalle des xylonsauren Bromcadmium-Doppelsalzes.

Verhalten in Kupferoxydammoniak und Prüfung auf Einheitlichkeit.

0,6484 g Xylan (berechnet auf aschenfreie und trockne Substanz) und 10 mg-Mol Kupferhydroxyd lösen sich leicht in 100 ccm 25-proc. Ammoniak. Der beobachtete Drehwert im 5-cm-Rohr ist $\alpha^{20}_{435,8} = -4{,}85°$. Das Xylan läßt sich aus dieser Lösung erst auf Zusatz etwa des

[1]) C. Councler, Ch. Z. **16**, 1719 (1892); E. Salkowski, H. **34**, 35, 240 (1901); **117**, 48 (1921); E. Heuser und L. Brunner, J. pr. **104**, 264 (1922).

[2]) E. Heuser u. G. Jayme, J. pr. **105**, 232 (1923).

[3]) E. Heuser u. E. Kürschner, J. pr. **103**, 75 (1921).

[4]) E. Flechsig, H. **7**, 523 (1883).

[5]) C. Neuberg u. J. Wohlgemuth, H. **35**, 40 (1902).

Digitized by Google

gleichen Volumens 2 n-Natronlauge abscheiden. Mannane fallen bereits aus, wenn die Lösung an Natronlauge 0,2-n ist, sie fallen ebenfalls auf entsprechenden Zusatz von Natriumcarbonat oder Natriumacetat. Cellulose fällt, wenn die Lösung 0,4- bis 0,5-n an Alkali ist.

Schwaches Ansäuern mit Essigsäure fällt Xylan aus derartigen Lösungen ähnlich wie Cellulose, jedoch nicht quantitativ. Ebenso fällen Kohlensäure und Mineralsäure, indessen auch nicht quantitativ: aus dem Filtrat dieser Niederschläge läßt sich durch Methanol noch ein weiterer Anteil abscheiden.

Zur Prüfung auf Einheitlichkeit wurde das Xylan aus Kupferlösung fraktioniert gefällt. 0,6234 g trockne Substanz und 1 g Kupferhydroxyd wurden im Verlauf einer Stunde in 90 ccm etwa 25-proc. Ammoniaks gelöst. Aus je 30 ccm dieser Lösung wurde das Xylan gefällt, und zwar

1. durch Zusatz überschüssiger 2 n-Natronlauge, Abzentrifugieren und Auswaschen wie oben; Ausbeute 0,1278 g, $\alpha^{20}_{435,8} = -4{,}81^0$ (0,0652 g Sbst., 0,0995 g $Cu(OH)_2$, 10 ccm 22-proc. Ammoniak, 5-cm-Rohr);

2. durch 50-proc. Essigsäure unter Kühlung bis zu schwach saurer Reaktion, Abzentrifugieren nach 2 Std, Auswaschen wie oben; Ausbeute 0,1282 g, $\alpha^{20}_{435,8} = -4{,}85^0$ (Bedingungen wie oben);

3. durch 2stündiges Einleiten eines lebhaften Kohlensäurestromes. Ausbeute 0,0678 g, $\alpha^{20}_{435,8} = -4{,}83^0$ (Bedingungen wie oben).

Aus den vereinigten Filtraten der abgeschiedenen Kohlenhydratpräparate wurden durch Methanol noch 0,0638 g niedergeschlagen, die unter gleichen Bedingungen $\alpha = -4{,}52^0$ zeigten. Die Abweichung des Drehwerts dieses restlichen Präparats von den übrigen Fällungen läßt vermuten, daß das Xylan in der Kupferamminlösung eine geringe Zersetzung erleidet, was auch daraus hervorgeht, daß aus Auflösungen des Xylans in Kupferamminlösung durch basische oder saure Fällungsmittel niemals die gesamte Menge an Kohlenhydrat erhalten wird. Aus der guten Übereinstimmung der Drehwerte der anderen Xylanfraktion mit dem vor der Fraktionierung müssen wir folgern, daß das Xylanpräparat weitgehend einheitlich ist.

Kürzlich haben E. Hägglund und F. W. Klingstedt[1]) die Drehwerte eines Roggenstrohxylans in Kupferamminlösung angegeben, die ebenfalls wesentlich höher liegen als die der Cellulose. Zur Prüfung der Frage, ob das Roggen-

[1]) A. **459**, 30 (1927).

Digitized by Google

strohxylan mit unserem Bambusxylan chemisch identisch ist, wurden von dem Bambusxylan auch die Drehwerte bei den Konzentrationen bestimmt, bei denen das Roggenstrohxylan gemessen worden war:

mg-Mol Cu	mg-Mol $C_5H_8O_4$	Bambusxylan $-\alpha^{20}$	Roggenstrohxylan $-\alpha^{20}$
4,00	0,81	0,82	1,23
4,00	1,09	1,15	1,43
4,00	1,36	1,38	1,68

Die recht erhebliche Differenz der von Hägglund und Klingstedt beobachteten Drehwerte von den für das Bambusxylan beobachteten kann auf einer chemischen Verschiedenheit der beiden Xylane beruhen. Nachdem aber durch die Feststellungen der vorangehenden Abhandlung (vgl. S. 16) die Möglichkeit besteht, daß die Drehwertsmethode beim Roggenstrohxylan nicht mit der erforderlichen Genauigkeit durchgeführt worden ist, bleibt die Frage über eine mögliche Identität der beiden Xylane vorläufig noch offen.

3. *Über die quantitative Bestimmung der Cellulose im Bambuszellstoff.*

0,9017 g[1]) trockner gut zerfaserter Bambuszellstoff wurden mit 1 g Kupferhydroxyd zunächst über Nacht bei Raumtemperatur mit 20 ccm 25-proc. Ammoniak angequollen. Dann wurden weitere 80 ccm allmählich unter Schütteln zugegeben. Der Zellstoff ging auf diese Weise zum größten Teil in Lösung. Nach dem Zentrifugieren und Abgießen der klaren Lösung wurde zu dem geringen Rückstand etwas festes Kupferhydroxyd und wenig konz. Ammoniak gegeben. Nach mehrstündigem Stehen wurden unter Zusatz von noch etwas mehr Ammoniak und durch Zerdrücken mit einem Spatel auch von diesem Anteil weitere Mengen in Lösung gebracht.[2]) Nach mehrmaliger Wiederholung der Operation war fast alles gelöst.[3])

[1]) Auf aschefreie Substanz bezogen.

[2]) Wie aus der vorangehenden Abhandlung (vgl. S. 13) hervorgeht, kann man Zellstoffe in Kupferamminlösung leichter in Lösung bringen, wenn man sie vorher mit ammoniakalischem Alkali am besten auf der Schüttelmaschine vor Zugabe von Kupfer anquillt. Vielleicht empfiehlt sich diese Arbeitsweise auch hier.

[3]) Der hierbei noch bleibende geringe Rückstand erwies sich unter dem Mikroskop als Fetzen von Epidermiszellen, Gefäßen und Resten der primären Lamelle, die der Auflösung in Kupferammin-

Digitized by Google

Nach dem Klarzentrifugieren wurden die Kupferlösungen vereinigt, und mit so viel 2 n-Natronlauge nach und nach unter Kühlung versetzt, daß die Gesamtlösung 0,2-n an Alkali war. Es erfolgte keine Fällung (Abwesenheit von Mannan). Nach allmählicher Zugabe 50-proc. Essigsäure unter Kühlung bis zur schwach ammoniakalischen Reaktion fielen Cellulose und Xylan aus, letzteres pulverförmig.[1]) Nach einstündigem Stehen wurde abzentrifugiert und auf der Zentrifuge mit Wasser essigsäurefrei gewaschen. Durch Zugabe von Kupferhydroxyd und Ammoniak wurde die Fällung wieder in Lösung gebracht, mit Essigsäure gefällt, und schließlich noch ein drittes Mal umgefällt. Das Präparat enthält dann nur noch eine geringe Menge Xylan. Der Niederschlag wurde auf der Zentrifuge säurefrei gewaschen, mit Methanol auf ein konstantes Glasfilter gespült, mit Äther gewaschen und bei 100° getrocknet. Ausbeute 0,6790 g = 75,3 Proc. vom Zellstoff. 0,0650 g Sbst. (0,4 mg-Mol $C_{10}H_{10}O_5$) ergaben mit 0,0995 g $Cu(OH)_2$ (= 1 mg-Mol) in 10 ccm 23-proc. Ammoniak $\alpha^{19}_{435,8} = -3{,}52°$. Wie aus diesem Drehwert durch Vergleich mit dem von reinem Xylan ($\alpha = -4{,}85$) und reiner Cellulose ($\alpha = -3{,}45$) hervorgeht, enthält das Präparat noch etwa 5 Proc. Xylan, so daß in dem aufgeschlossenen Zellstoff etwa 70 Proc. Cellulose vorhanden sind (bezogen auf aschefreie Trockensubstanz).

4. *Isolierung und Bestimmung der Kutinsubstanz im Bambuszellstoff.*

18,6 g Bambuszellstoff (bzg. aschefreie Trockensubstanz) blieben 12 Stunden in 200 ccm 75-proc. Schwefelsäure stehen. Die auf 2 Liter verdünnte Flüssigkeit wurde durch ein Glasfilter gegossen, der Filterrückstand mit Wasser säurefrei gewaschen und bei 80° getrocknet. Ausbeute 4,4 mg = 0,02 Proc. Das Präparat erwies sich unter dem Mikroskop als aus Epidermiszellen bestehend, andere Zellelemente waren nicht nachzuweisen. Die Anfärbung des Präparates mit Sudan III war positiv. Nach Behandlung mit 41-proc. Salzsäure war kein Substanzverlust feststellbar. Das Präparat war ebenfalls gegen Chromsäure und kalte 20-proc. Natronlauge resistent, gelöst wurde es erst durch heiße 20-proc. Kalilauge.

5. *Versuche zur Charakterisierung der Primärlamellensubstanz.*

Die im voranstehenden Versuch auf 2 Liter verdünnte filtrierte Lösung wurde nach 2 tägigem Stehen mit Bariumhydroxyd bzw. Barium-

---

lösung den größten Widerstand entgegengesetzt. Dieser Rückstand wurde nach dem Auswaschen mit gesättigter Kupferamminlösung verworfen.

[1]) Auf Zusatz der ersten Anteile Essigsäure fällt nur Cellulose, erst nach weiterem Ansäuern fällt auch Xylan mit.

Digitized by Google

carbonat neutralisiert. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit heißem Wasser wurden Filtrat und Waschwasser im Vakuum bei 40° eingedunstet, der sirupöse Rückstand mit Schwefelsäure vom Barium völlig befreit. Der gewonnene sirupöse Rückstand reagierte sauer. Die Naphtoresorcinreaktion war positiv, sie trat indessen nicht immer einwandfrei auf. Da gegebenenfalls Uronsäuren als Bariumsalze z. T. mit im Bariumsulfatniederschlag stecken könnten, wurde dieser mit 1-proc. Schwefelsäure durchgeknetet, im Filtrate Schwefelsäure genau mit Bariumhydroxyd entfernt. Auch der Rückstand zeigte positive Naphtoresorcinreaktion, die indessen auch verschiedentlich ausblieb.

Wie oben bereits mitgeteilt wurde, verschwindet die der Substanz der primären Lamelle zugesprochene Farbreaktion bei längerem Aufbewahren in 18-proc. Natronlauge. Wurde der alkalische Auszug mit Schwefelsäure angesäuert, auf dem Wasserbad einige Stunden erhitzt, und nach Entfernung der Schwefelsäure mit basischem Bleiacetat nach Schwalbe und Feldtmann[1]) aufgearbeitet, so konnte ebenfalls eine schwache, allerdings nicht immer auftretende Naphtoresorcinreaktion beobachtet werden. In gleicher Weise wurde die Naphtoresorcinreaktion bei 2 Versuchen beobachtet, bei denen mit $2^1/_2$-proc. Natronlauge unter Druck[1]) sowie nach dem Weenderverfahren[2]) gearbeitet wurde. Das uneinheitliche Auftreten der Naphtoresorcinreaktion dürfte auf die verhältnismäßig nur geringe Materialmenge zurückzuführen sein, mit der diese Versuche durchgeführt werden konnten.

6. *Vergleich des Verhaltens verschiedener Zellwandpräparate gegen wäßrige und alkoholische Phloroglucin-Salzsäure.*

Die Reaktion auf die Primärlamellensubstanz wird so ausgeführt, daß das Zellwandmaterial zunächst mit der alkoholischen Phloroglucin-Salzsäure unter Lichtausschluß 24—28 Stunden stehen bleibt. Nach dem Abgießen der dunklen Lösung und Zugabe von etwa dem gleichen Volumen Wasser zu dem Rückstand erkennt man bei positiver Reaktion eine rotviolette Anfärbung der Faser, die bei intakter Primärlamelle tief dunkel ist. Die Farbe nimmt einen um so violetteren Ton an, je länger das Reagens mit der Faser in Berührung bleibt. Wäßrige Phloroglucin-Salzsäure färbt unter gleichen Bedingungen die Faser mit intakter Primär-

---

[1]) B. 58, 1534 (1925).

[2]) Kochen mit $1^1/_4$-proc. Schwefelsäure und $1^1/_4$-proc. Kalilauge, man vgl. z. B. J. König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. Berlin 1911.

Digitized by Google

Substanz	Wäßrige Phloroglucin-Salzsäure [1])	Alkoholische Phloroglucin-Salzsäure [2])	Perlschnurartige Aufquellung in Kupferammin
Bambuszellstoff (vgl. S. 48)	–	+ +	stark ausgeprägt
Bambuszellstoff, 2 mal mit 8-proc. NaOH extrahiert	–	+	vorhanden
Bambuszellstoff, 22 Tage in 18-proc. NaOH . .	–	–	nur an einzelnen Fasern erkennbar
Bambuszellstoff nach der Furfuroldestillation . .	–	–	nicht erkennbar
Buchenzellstoff (vgl. S. 67/68)	–	+ +	stark ausgeprägt
Buchenzellstoff nach Extraktion mit 2-, 5-, 8- und 15-proc. NaOH (vgl. S. 71)	–	sehr schwach +	sehr schwach ausgeprägt
Zellstoff aus Sequoia gigantea (vgl. S. 71/72) .	–	+	vorhanden
Zellstoff aus Sequoia gigantea nach Extraktion mit 2-, 5-, 8- und 17-proc. NaOH (vgl. S. 62 u. 72)	–	–	nicht erkennbar
Bastfaser der Ramie nach Aufschluß mit ClO_2-Na_2SO_3	–	schwach +	vorhanden
Bastfaser des Sisalhanfes nach Aufschluß mit ClO_2-Na_2SO_3	–	schwach +	vorhanden
Sisalhanf, roh	+	+	vorhanden
Steinnuß nach Aufschluß mit ClO_2-Na_2SO_3 . .	–	–	nicht erkennbar
Sulfitzellstoff (vgl. S. 12) .	–	+	vorhanden
α-Cellulose (vgl. S. 13) .	–	– oder nur andeutungsweise erkennbar	in einzelnen Fasern schwach erkennbar
Baumwolle, roh	–	–	vorhanden
Baumwolle, gebleicht . .	–	–	vorhanden
Bambusxylan	–	–	—
Mannan A	–	–	—

– bedeutet Ausbleiben einer Färbung; höchstens Gelbfärbung.
+ bedeutet deutliche Rotviolettfärbung.
+ + bedeutet sehr starke Rotviolettfärbung.

[1]) Zur Anwendung gelangte eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Äthylalkohollösung, der auf 30 ccm 0,5 g Phloroglucin zugesetzt waren.
[2]) 18-proc., mit Phloroglucin bei Raumtemperatur gesättigte Salzsäure.

Digitized by Google

lamelle nur gelb. Zum Vergleich führen wir auch das Verhalten bei der Quellung in Kupferamminlösung an.

Aus der Tabelle geht hervor, daß der Abfall der Reaktion mit methylalkoholischer Phloroglucin-Salzsäure mit dem Verschwinden der primären Lamelle, was jeweils unter dem Mikroskop beobachtet werden kann, gleichen Schritt hält. Bastfasern, die gewöhnlich nur eine sehr zarte äußere Haut haben, geben auch nur eine schwache Reaktion, während bei Zellstoff, bei dem die Primärlamelle stark ausgebildet ist, die Reaktion sehr intensiv ist. In einer ähnlichen Beziehung steht das Quellungsbild zu der Primärlamelle.

Beim Kochen von Bambuszellstoff in wäßriger Phloroglucin-Salzsäure färbt sich die Primärlamelle rot, bei längerem Kochen grünlichbraun. Dieselbe Reaktion gibt auch das Bambusxylan. Es ist daher auch aus diesem Grunde vielleicht berechtigt, für die Primärlamellensubstanz eine furfurolgebende Gruppe anzunehmen.

Wäßrig-alkoholische Phloroglucinlösungen geben rotbraune Zwischenfarben, die um so violettstichiger werden, je mehr Alkohol zugesetzt wird.

7. *Bemerkung zu den mikroskopischen Untersuchungen.*

Fig. 1. Etwa 140 fach vergrößert. Durch ClO_2-Na_2SO_3 aufgeschlossene Bambusfasern in Kupferammin. Festes Kupferhydroxyd im Überschuß in 25-proc. Ammoniak. Perlschnurform.

Fig. 2. Wie 1, in polarisiertem Licht aufgenommen.

Fig. 3. 140 fach vergrößert. 8 Stunden in 18-proc. Natronlauge gelegen, oberflächlich abgewaschen und mit Kupferammin unter Deckglas behandelt. + Faser, bei der die Schichtung gut zu beobachten ist. ++ zeigt das für Fasern ohne Vorbehandlung typische Quellungsbild: Perlschnurform. Die Knotenstellen länger widerstehend und stark doppelbrechend, oft als zwei nebeneinanderstehende Querhäute bei seitlicher Betrachtung als Scheibe oder Ring erscheinend.

Fig. 4. 120 fach vergrößert. In polarisiertem Licht während der Quellung durch Kupferammin aufgenommen. Die Faser ist quer zerschnitten. An der Schnittstelle treten die Schichten verschieden stark heraus, die innersten am stärksten; ein Verhalten, das mit der Nägelischen Hypothese der wasserärmeren und wasserreicheren Schichten schlecht in Einklang zu bringen ist.

Fig. 5. 82 fach vergrößert. Durch ClO_2 und Na_2SO_3 isolierte Bambuszellen. Mit alkoholischer Salzsäure kurz aufgekocht, mit

Digitized by Google

Wasser abgewaschen und unter dem Deckglas mit gesättigter Kupferamminlösung behandelt. Die Faserzelle mit verdickter Membran ++ ist am unteren Ende noch unangegriffen. Nach dem anderen Ende zu sind zunächst eine, dann zwei und drei Schichten abgelöst. Jede Schicht quillt für sich mit dem für die primäre Lamelle charakteristischen Bild auf. Als Ursache dafür sind die zarten Häute zu betrachten, die jede Schicht in tangentialer und horizontaler Richtung überziehen. Ist die Haut zerstört, so bleibt die eigentümliche Art der Quellung aus.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sage ich für die mir gewährte Unterstützung meinen verbindlichsten Dank.

Über Cellulose aus jungen Trieben und altem Kernholz;

von *Kurt Hess*, *Max Lüdtke* und *Herbert Rein*.

(V. Mitteilung[1]) über Begleitstoffe der Cellulose.)

(Mit 7 Figuren auf Tafel III und IV.)

Die vorliegende Untersuchung geht von der Frage aus, ob Cellulose in jungen Geweben gegenüber solcher in alten einen erkennbaren Unterschied aufweist.

Es ist bekannt, daß umgefällte Cellulose z. B. aus Schweizer- oder Viscoselösung namentlich in frisch gefälltem Zustand[2]) von 2n-Natronlauge aufgenommen wird. Man muß aus den Röntgenaufnahmen von umgefällter Cellulose eine Verlagerung der Cellulosekrystallite bzw. ihrer

[1]) IV. Mitteilung voranstehend.

[2]) D. h. in noch feuchtem Zustand; beim unvorsichtigen Trocknen kann leicht Verhornung eintreten; die Peptisierung solcher Cellulose in Alkali ist oft nahezu unmöglich. Kunstseide, die aus Kupferlösungen bereitet wird, enthält meist recht beträchtliche Anteile alkalilöslicher Cellulose, vgl. K. Hess, E. Messmer u. N. Ljubitsch, A. **444**, 299 (1925). Vgl. auch W. Weltzien, Der Papierfabrikant, Festheft **1927**, S. 66; Festheft **1928**, S. 115.

Digitized by Google

Verbände (vgl. dazu die vorangehende Abhandlung) entnehmen und wird daher das Verhalten gegen Alkali mit einer durch den Lösungs- und Fällungsvorgang[1]) hervorgerufenen Auflockerung der Micellverbände und Verschiebung dieser Elemente gegeneinander in Zusammenhang bringen.[2])

Es ist ferner bekannt[3]), daß Cellulose, die aus gewissen Substitutionsprodukten abgeschieden wird, und für die vermutlich eine weitgehende Deformation ihrer Micelle in Betracht kommt[4]), unter Umständen leicht von Alkali höherer Konzentration aufgenommen wird.

Es war daher denkbar, daß sich Cellulose in jungen Geweben in einem Zustand befindet, in dem sie besonders leicht durch Alkali dispergiert wird.

Man begegnet mehrfach der Auffassung, daß sich Cellulose infolge ihres micellaren Aufbaues in der Zellwand in Formen von verschiedener Löslichkeit befinden könnte. So hält C. v. Nägeli[5]) eine verschiedene Löslichkeit von Cellulose für möglich; er glaubt, daß dafür „die Micellarkonstitution den Ausschlag gibt und zwar im allgemeinen in dem Sinn, daß sich wasserreichere Membranen, welche kleine Micellen besitzen, leichter lösen als die festen". In diesem Sinn könnte man in den wasserreichen Membranen der jungen Triebe eine „löslichere" Cellulose erwarten. R. O. Herzog[6]) diskutiert die Möglichkeit, daß sich Cellu-

[1]) Von der Möglichkeit von Rekrystallisationsvorgängen sei dabei zunächst abgesehen; vgl. dazu K. Hess u. C. Trogus, B. 61 (Abhandlung im Druck).

[2]) Zu berücksichtigen ist aber auch noch, daß bei der Umfällung Fremdsubstanzen der Fasser abgeführt werden, die in der intakten Faser infolge Umhüllung (vgl. die vorangehende Abhandlung) den Zutritt zur Cellulose bzw. die Auflockerung und Verlagerung der Micelle beeinträchtigen können.

[3]) K. Hess, W. Weltzien u. E. Messmer, A. 435, 48/49, 111ff. (1923); K. Hess u. G. Schultze, A. 455, 97 (1927).

[4]) Hierbei muß indessen auch der Einfluß von Abbauprodukten auf die Löslichkeit berücksichtigt werden. Vgl. dazu K. Hess u. G. Schultze, A. 455, 98 (1927).

[5]) C. v. Nägeli u. S. Schwendener, Das Mikroskop. Leipzig 1877, S. 519.

[6]) Z. Ang. 39, 298 (1926); Naturwissenschaften 16, 420 (1928).

Digitized by Google

losefibrillen in der Membran aus ungeordneten Kolloidmicellen bilden. Auch hiernach könnte man in jungen Trieben Anteile alkalilöslicher Cellulose vermuten.

Um uns über das Verhalten von junger Cellulose gegenüber Natronlauge Klarheit zu verschaffen, haben wir aus jungen, Anfang Mai geernteten Buchentrieben, die kaum älter als 14 Tage waren, Cellulose abgeschieden. Auf die von Blattknospen befreiten Triebe kam abwechselnd so lange Chlordioxyd und Natriumsulfit zur Einwirkung, bis Chlordioxyd nicht mehr verbraucht wurde. Dies war erst nach 22maliger Einwirkung der Fall. Der Zellstoff wurde mit 2-proc. Ammoniak und dann mit Natronlauge steigender Konzentration bei Raumtemperatur extrahiert. Nachdem je 3mal mit 2-, 5-, 8-, 15- und 5mal mit 17,5-proc. Natronlauge extrahiert worden war, waren der Cellulose die begleitenden Kohlenhydrate praktisch vollständig entzogen; der Drehwert in Kupferamminlösung entsprach dem reiner Cellulose und blieb bei weiterer Alkalibehandlung konstant.

Zur Prüfung auf Gegenwart von in verdünntem Alkali löslicher Cellulose in den Jungtrieben wurde der durch 5- und 8-proc. Natronlauge ausgezogene Anteil einer eingehenden Fraktionierung aus Kupferamminlösung unterworfen (vgl. S. 69/70). War alkalilösliche Cellulose zugegen, so sollte sie in diesen Fraktionen besonders angereichert sein. Die Anwesenheit in den Extrakten mit höherer Alkalikonzentration wäre nicht beweisend, da jedes normale Cellulosepräparat an konz. Alkali z. B. bei der Mercerisierung Cellulose abgibt.[1]) Im Gegensatz dazu werden von solchen Präparaten an 8-proc. Lauge keine nennenswerten Anteile abgegeben.[2]) In den Extrakten der Jungtriebe mit 2n-Alkali konnte indessen Cellulose in irgendeiner belangreicheren Menge *nicht* nachgewiesen werden. Aus dem Nachweis einer geringen Menge Glucosazon in dem Hydrolysenprodukt einer zum größten Teil aus Xylan bestehenden Fraktion,

[1]) K. Hess, E. Messmer u. N. Ljubitsch, A. **444**, 287 (1925).

[2]) Technische Sulfitzellstoffe können hier nicht zum Vergleich herangezogen werden, da sie infolge des Einflusses der heißen sauren Sulfitlauge an 8-proc. Lauge wesentliche Anteile von Cellulose abgeben.

Digitized by Google

in der die alkalilösliche Cellulose hätte angereichert sein müssen, könnte auf die Anwesenheit einer nur sehr geringen Menge von Cellulose in diesen Extrakten gefolgert werden. Dieser Betrag ist aber sicher nicht größer als der bei der entsprechenden Extraktion eines durch vorsichtigen Aufschluß gewonnenen Zellstoffs aus Altholz.

Aus dem in Frage stehenden Alkaliextrakt wurde ein Xylan abgeschieden, das in Kupferamminlösung einen Drehwert von $\alpha^{20}_{435,8} = -4{,}50^0$ ($l = 5$ cm) zeigte.

Daneben wurde ein von Cellulose verschiedenes Glucosan isoliert, das besonderes Interesse hat, weil im Holzkörper außer Stärke, Cellulose und Lichenin Glucosane bisher nicht bekannt geworden sind. Es ist daher eine eingehende Untersuchung dieses Kohlenhydrates beabsichtigt.

Um das Verhalten der jungen Cellulose mit einer unter gleichen Bedingungen isolierten, extrem alten Cellulose zu vergleichen, haben wir in gleicher Weise die Cellulose aus dem Kern eines etwa 385 Jahre alten Stammes von Sequoia gigantea[1]) (Mammutbaum) abgeschieden. Auch hier wurde Chlordioxyd—Natriumsulfit erschöpfend auf das Holz zur Einwirkung gebracht und der gewonnene Zellstoff mit Natronlauge steigender Konzentration bei Raumtemperatur extrahiert. Die Alkaliextrakte sind nicht so sorgfältig wie beim jungen Zellstoff durchfraktioniert worden[2]), weil es hier weniger auf den Nachweis einer in verdünntem Alkali löslichen Cellulose ankam, als vielmehr nur auf den Vergleich des dabei gewonnenen reinen Zellstoffs mit der Cellulose aus den Jungtrieben. Aus Tab. 1 geht hervor,

[1]) Wir verdanken das Objekt und die Altersbestimmung Herrn Professor Bredemann-Hamburg. Wie lange das Holz nach der Fällung des Baumes gelagert hat, ist unbekannt.

[2]) Wir haben dabei nur aus den Extrakten mit 2n-Alkali nach der in der vorangehenden Abhandlung, S. 24ff., beschriebenen Methode eine Fraktion abgetrennt, die auf Grund des Drehwertes in 2n-Alkali mit Mannan A identisch zu sein scheint. Im Röntgenbild dieses Präparates treten indessen nur wenige sehr schwache Interferenzen auf. Das Gesamtbild zeigt weder Ähnlichkeit mit Mannan A noch mit Mannan B.

Digitized by Google

wie mit zunehmender Reinigung des Faserpräparates der für einen Teil der Begleiter typische Furfurolwert sinkt und der Drehwert in Kupferamminlösung sich dem für reine Cellulose nähert.

Tabelle 1.

Nr.	Behandlung des Holzes	Pentosan in %	$-\alpha_{435,8}^{20}$ [1] in °	Zellstoffausbeute in %
1	Entfernung von Harz- und Farbstoffen; konstant gegen ClO_2-Na_2SO_3	7,4	2,80	45,7 vom rohen Holz
2	Präp. 1 mit 2% NaOH extrah. .	6,04	—	—
3	„ 2 „ 5 „ „ „	4,50	—	—
4	„ 3 „ 8 „ „ „	2,85	3,00	84 von Präp. 1
5	„ 4 3mal m. 8% NaOH extrah.	—	3,24	—
6	„ 5 6mal „ 8 „ „ „	1,67	3,25	75,4 von Präp. 1
7	„ 6 mit 15 % NaOH extrah.	—	3,28	—
8	„ 7 5mal m. 15% „ „	—	3,25	—
9	„ 8 mit 17,5 % „ „	—	3,39	58,6 von Präp. 1
10	„ 9 2mal m. 17,5% „ „	0	3,40	55,8 von Präp. 1

Die reine Cellulose aus dem Altholz stimmt in allen faßbaren Eigenschaften mit der aus den Jungtrieben der Buche überein. Tab. 2 enthält zum Vergleich die Viscositäten beider Cellulosepräparate in Kupferamminlösung.[2]) Da die Viscosität von Cellulose in Kupferamminlösung von der Vorbehandlung der Fasern abhängt, waren für beide

Tabelle 2.

Substanz	Spez.-Gew.	Zeit zwischen Lösen und Messen	Durchflußzeit	Zähigkeit η
Dest. Wasser	0,998	—	2′ 17,9″	0,0101
Sequoiazellstoff . . .	0,942	20h	9′ 51,8″	0,0409
Buchenzellstoff . . .	0,942	20h	8′ 42,1″	0,0361

[1]) Bei den üblichen Konzentrationsverhältnissen.
[2]) Bedingungen wie in A. 444, 326/327 (1925).

Digitized by Google

Faserarten Aufschluß und Alkaliextraktion unter möglichst ähnlichen Bedingungen durchgeführt worden.

Die Viscositäten der reinen Zellstoffe unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander.

Nägeli[1]) weist auf die Möglichkeit hin, daß die Cellulosemicelle in der Zellwand mit zunehmendem Alter größer werden. Hängen Micellgröße und Viscosität voneinander ab, so wird durch diese Versuche Nägelis Vermutung nicht bestätigt.

Vielfach wird verschiedene Viscosität von Celluloselösungen mit einer verschiedenen Größe der Cellulosemicelle in Zusammenhang gebracht. Dieser Zusammenhang braucht durchaus nicht zu bestehen. Die Teilchen solcher Lösungen können namentlich in den ersten Stadien der Lösungen noch *Vereinigungen* der Micelle enthalten, die erst im Laufe der Zeit oder durch andere Einflüsse zu den Cellulosemicellen zerfallen. Für diesen Zerfall wird in nicht absolut reinen Fasern den die Micellenpakete umschließenden Zwischenhäuten große Bedeutung zukommen. In diesem Sinne gewinnt die früher bereits hervorgehobene Möglichkeit[2]), daß die Viscosität von Fremdsubstanzen, die in natürlichen Fasern vorkommen, stark beeinflußt wird, auch für das vorliegende Ergebnis Interesse.

Aus der Untersuchung geht hervor:

1. Daß Jungcellulose keine Anteile (Cellulose A) enthält, die in verdünnter Natronlauge löslich sind. Die Cellulose wird offenbar während des Wachstums unmittelbar in geordnetem Gitterverband (vgl. dazu Anhang) abgeschieden, der gegen verdünntes Alkali (2n oder verdünnter) ebenso widerstandsfähig ist wie die Cellulose in alten Geweben.

2. Daß die abgeschiedene Reincellulose aus den Jungtrieben keinen faßbaren Unterschied gegenüber solcher aus altem Holz aufweist. Die Unterschiede, die sich für die

[1]) Nägeli u. Schwendener, Mikroskop, S. 519 (1877); vgl. auch Pringsheim, Z. Ang. 41, 137 (1928).

[2]) F. Micheel u. W. Reich, A. 450, 59 (1926) sowie nachfolgende Abhandlung; E. Messmer, Ph. Ch. 126, 404 (1927); vgl. auch vorangehende Abhandlung S. 40 ff.

Digitized by Google

unbehandelten Pflanzenteile zu erkennen geben, wie Härte, Wassergehalt[1]), Geschwindigkeit des Angriffs chemischer Reagenzien, Verhalten gegen Lösungsmittel usw. sind nicht auf die Cellulose selbst zurückzuführen, sondern auf den Einfluß der sie in den Membranpräparaten umhüllenden und durchsetzenden Begleitsubstanzen.[2]) Den Begleitsubstanzen der Cellulose ist daher erhöhte Beachtung zuzuwenden.

Anhang.

Röntgenographische Untersuchung des Holzaufschlusses;

von Kurt Hess und Carl Trogus.

Die Freilegung der Cellulose aus den Jungtrieben und dem Altholz wurde röntgenographisch verfolgt (vgl. dazu auch Tab. 3).

In Taf. III entspricht Fig. 1 einem kaum 14 Tage alten Buchentrieb[3]) (dasselbe Material, das oben verarbeitet wurde). Man erkennt die Cellulosehauptinterferenzen Ring 3 und Ring 4[4]); sie haben nur eine geringe Gesamtintensität. Die Identifizierung dieser Interferenzen als Celluloseinterferenzen weist darauf hin, daß die Cellulose in der Zellwand der Triebe mit ihren Begleitern nicht chemisch verbunden sein kann.[5]) Trotzdem der Buchentrieb senkrecht zur Längsachse, also auch senkrecht zur Richtung der Cellulosefasern durchstrahlt war, zeigt sich keine Andeutung für ein Faserdiagramm. Fig. 2 entspricht einem ebenso

---

[1]) Im besonderen scheint der erhöhte Wassergehalt der Junggewebe nicht auf einer Imbibition der Cellulosemicelle zu beruhen. Aus Kupferamminlösung frisch gefällte und stark gequollene Cellulose wird von 2n-Natronlauge peptisiert.

[2]) Vgl. vorangehende Abhandlung S. 40ff.

[3]) Im lufttrocknen Zustand.

[4]) Bezogen auf das Debye-Scherrer-Diagramm, wenn vom „Mercerisationsring" ab gezählt wird.

[5]) Aus den bisher bekannten Röntgendiagrammen von Celluloseestern und Celluloseäthern geht hervor, daß das Röntgendiagramm der Cellulose durch Veresterung bzw. Verätherung wesentlich verändert wird.

Digitized by Google

Kurt Hess, Max Lüdtke *und* ***Herbert Rein,***
Über Cellulose aus jungen Trieben und altem Kernholz.

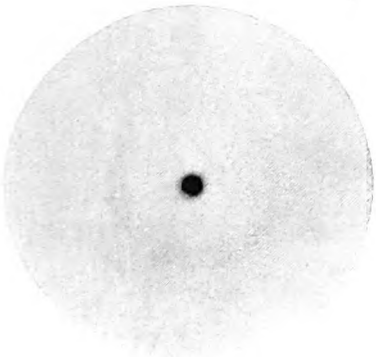


Fig. 1.

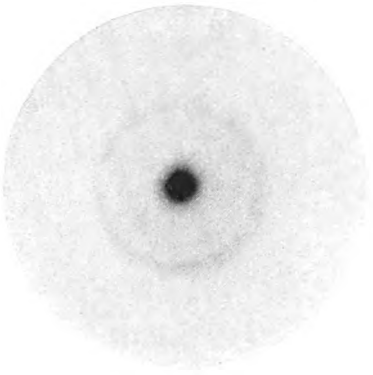


Fig. 2.

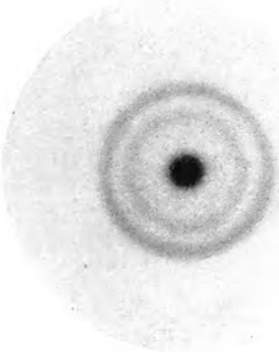


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 1. 14 Tage alter Buchentrieb. Fig. 2. 6 Wochen alter Buchentrieb. Fig. 3. Zellstoff aus 14 Tage alten Buchentrieben, konstant gegen Chlordioxyd. Fig. 4. Derselbe Zellstoff nach Extraktion mit Alkali. (Die Figuren entsprechen nicht natürlicher Größe; gleiche Belichtungsdauer.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Kurt Hess, Max Lüdtke *und* ***Herbert Rein,***
Über Cellulose aus jungen ***Trieben*** *und altem* ***Kernholz.***

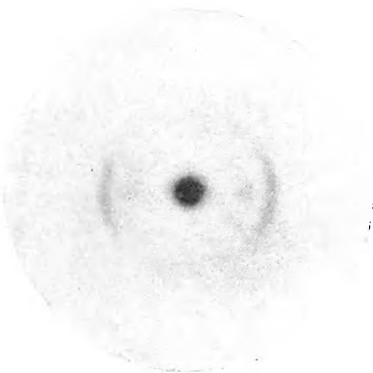


Fig. 5.

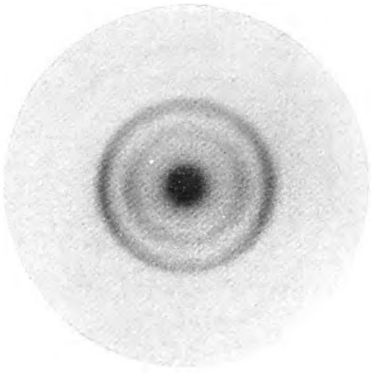


Fig. 6.

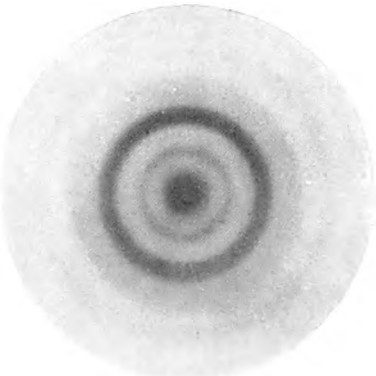


Fig. 7.

Fig. 5. Kernholz aus Sequoia gigantea. Fig. 6. Zellstoff daraus, konstant gegen Chlordioxyd. Fig. 7. Derselbe Zellstoff nach Extraktion mit Alkali. (Die Figuren entsprechen nicht natürlicher Größe; gleiche Belichtungsdauer)

Digitized by Google

Digitized by Google

Tabelle 3.

Nr.	Interferenzringe vom Mittelpunkt aus gezählt	1	2	3	4	5	6	7
I	Baumwolle (nat.), $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	—	0,0164	0,0195	0,0377	0,0596	0,0904	0,1024
	Intensität		stark	stark	sehr stark	sehr schwach	schwach	sehr schwach
II	Baumwolle (merc.[1]), $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	0,0109	—	—	0,0367	0,0596	0,0904	0,1024
	Intensität	stark			sehr stark	sehr schwach	schwach	sehr schwach
III	Altholz (roh), $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	—	0,0164	0,0195	0,0367	—	—	—
	Intensität		stark	stark	sehr stark			
IV	III konstant gegen ClO_2, $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ . .	—	0,0164	0,0195	0,0377	0,0608	0,0904	—
	Intensität		stark	stark	sehr stark	schwach	schwach	
V	IV nach Extraktion mit NaOH, $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	0,0109	—	—	0,0359	0,0596	0,0904	0,1024
	Intensität	stark			sehr stark	sehr schwach	schwach	sehr schwach
VI	Jungtrieb, 14 Tage, $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ . . .	—	—	0,0195	0,0367	—	—	—
	Intensität			stark	sehr stark			
VII	Jungtrieb, 6 Wochen, entr., $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$.	—	0,0164	0,0195	0,0367	—	0,0904	—
	Intensität		stark	stark	sehr stark		schwach	
VIII	VI konstant gegen ClO_2, $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ . .	—	—	0,0189	0,0367	—	0,0904	—
	Intensität			stark	sehr stark		schwach	
IX	VIII nach Extrakt. mit NaOH, $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	0,0109	—	—	0,0357	0,0596	0,0904	0,1024
	Intensität	stark			sehr stark	sehr schwach	schwach	sehr schwach

[1]) Zum Vergleich wurden Linters 36 Stunden in 18 gew. proc. Natronlauge eingelegt.

Digitized by Google

durchstrahlten 4 Wochen älteren Trieb.[1]) Auch hier beobachtet man kein Faserdiagramm. Die Celluloseinterferenzen zeigen aber größere Gesamtintensität. Fig. 3 entspricht den 14 Tage alten Jungtrieben nach erschöpfender Behandlung mit Chlordioxyd–Natriumsulfit. Die Interferenzen Ring 3 und Ring 4 sind wesentlich stärker geworden, daneben treten bereits weitere Cellulosestreifen auf. Auch deren Identifizierung als Celluloseinterferenzen beweist, daß in diesen Präparaten die Cellulose mit den ihr noch verbliebenen Begleitstoffen chemisch nicht verknüpft ist. Fig. 4 entspricht der reinen Cellulose nach der Alkalibehandlung. Das Diagramm weist außer den Interferenzen wie Fig. 3 noch den „Mercerisationsring" auf, und zwar alle Ringe jetzt in besserer Ausbildung; die Intensitäten entsprechen den bekannten Celluloseintensitäten.

Fragt man, warum die unbehandelten Jungtriebe noch keine Andeutung eines Faserdiagramms geben, während altes Holz dies unter gleichen Umständen deutlich zeigt (vgl. Fig. 5), so kann dies wohl nur auf eine geringere Ordnung der Krystallite in den Jungfasern oder auf eine mangelhafte Längsordnung der Fasern in den Trieben zurückgeführt werden.[2]) Die Zunahme der Intensitäten mit zunehmender Abführung der Cellulosebegleiter ist auf den allseitig bekannten Einfluß von Beimengungen auf die Intensitätsverhältnisse von Röntgendiagrammen zurückzuführen (vgl. auch die Ausführungen auf S. 90 der nachfolgenden Abhandlung über Trimethylcellulose).

Weiter sind die Röntgendiagramme der wichtigsten Phasen der Cellulosefreilegung aus dem Altholz wiedergegeben. Fig. 5 entspricht dem Holz vor der Behandlung (Strahlenbündel senkrecht zur Spaltrichtung des Holzes). Im Diagramm treten die Interferenzen in Form äquatorialer Sicheln auf, als Zeichen einer guten Parallelorientierung

[1]) Entrindet, im frischen Zustand.

[2]) Die letztere Möglichkeit ist nach unseren Beobachtungen nicht wahrscheinlich. Die Doppelbrechung der Jungfasern unterscheidet sich aber nach einer allerdings nur oberflächlichen Orientierung nicht von der alter Fasern.

Digitized by Google

der Cellulosemicelle in der Spaltrichtung des Holzes. Die Interferenzen sind die Cellulosehauptinterferenzen Ring 3 und Ring 4. Wie bei den Jungtrieben, weist dies auch hier auf das Vorkommen chemisch ungebundener Cellulose in Altholz hin. Fig. 6 entspricht dem gegen Chlordioxyd konstanten Zellstoff. Es treten mit Ausnahme der Mercerisierungsstreifen alle typischen Celluloseinterferenzen auf, die Gesamtintensität des Spektrums hat zugenommen (Beweis für die chemische Selbständigkeit der Cellulose gegenüber den noch mit ihr vermischten Begleitern). Trotzdem auch dieses Präparat noch möglichst senkrecht zur Faserachse durchstrahlt wurde, sind die Sicheln zum wesentlichen Teil zu Debye-Scherrerkreisen verschmiert. Die Entfernung der Mittellamellensubstanzen durch Chlordioxyd–Natriumsulfit hat offenbar eine Störung der Parallelorientierung der Fasern zur Folge. Fig. 7 entspricht dem reinen Zellstoff nach erschöpfender Behandlung mit Alkali. Alle Intensitäten sind voll ausgebildet.

Versuche.

Aufschluß von Buchenjungtrieben.

Zur Untersuchung gelangten Buchentriebe (Fagus silvatica), die vom Beginn des Treibens an gerechnet 14 Tage alt waren.[1]) Sie wurden von Blättern und Stengeln befreit, entrindet und gelangten am dritten Tage nach dem Pflücken zur chemischen Verarbeitung. Feuchtigkeit 80,49 Proc.; Asche 6,16 Proc. der trocknen Substanz; Stickstoff 2,67 Proc., Methoxylgehalt 6,92 Proc. In der Asche ließ sich qualitativ Eisen, Magnesium, Mangan und viel Calcium nachweisen.

Triebe, die etwa 4 Wochen später gepflückt waren, hatten 40,78 Proc. Feuchtigkeit und 4,49 Proc. Methoxyl.

822 g der grünen, in kurze, etwa 1 cm lange Stücke zerschnittenen Triebe mit dem Wassergehalt von 80,49 Proc. wurden einmal mit Wasser bei 60—70° 2 Stunden extrahiert und mit 3750 ccm etwa 0,25-proc. Chlordioxydlösung übergossen. Nach 24 Stunden war das Chlordioxyd völlig verbraucht. Nach dem Filtrieren und Waschen mit kaltem Wasser wurde $1^1/_2$ Stunden mit 4 Liter Wasser auf 70—80°

[1]) Bei der Ernte der Triebe haben wir uns der Hilfe von Herrn Prof. C. G. Schwalbe zu erfreuen gehabt, wofür wir vielmals danken.

Digitized by Google

erwärmt, filtriert, mit 2 Liter 2-proc. Natriumsulfitlösung 1 Stunde bei derselben Temperatur behandelt und mit 4 Liter heißem Wasser ausgewaschen. Alle nachfolgenden Behandlungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die Chlordioxydlösung war nie stärker als 0,25 Proc., die Natriumsulfitlösung immer 2-proc., das Flottenverhältnis immer dasselbe wie oben. Die Substanz verblieb durchschnittlich 2—3 Tage in der Chlordioxydlösung und 1—2 Tage in der Natriumsulfitlösung. Nach der 10. bis 14., sowie der 18. Chlordioxydbehandlung wurde statt Natriumsulfit 2—3-proc. Ammoniak verwendet. Dabei färbte sich das Material dunkel und wurde durch die nachfolgende Chlordioxydbehandlung wieder aufgehellt. Es waren im ganzen 22 Behandlungen notwendig, bevor das Material sich gegen Chlordioxyd als beständig erwies. Es war danach schneeweiß. Ausbeute 82 g (trocken). Aschengehalt 3,23 Proc., Stickstoffgehalt 0,43 Proc. (Kjeldahl), Methoxylgehalt 0,68 Proc.; 46,79 Proc. C, 6,43 Proc. H.

Der oben vor der Chlordioxydbehandlung gewonnene wäßrige Auszug gab nach der Konzentration im Vakuum positive Naphtoresorcinreaktion auf Uronsäuren. Der Lösungsrückstand gab nach der Oxydation mit Salpetersäure krystallisierte Schleimsäure. Schmelzp. 214—215°.

Das chlordioxydkonstante Material ist zum Teil in einzelne Zellen zerfallen, zum Teil hat es seinen Zusammenhalt bewahrt. Quergeführte Mikrotomschnitte durch ein Zweigstück zeigen, mit Chlorzinkjod betupft, überall die violette Anfärbung bis auf die Zellen der Epidermis, die sich dabei rein gelb anfärben. Der Chlordioxydaufschluß zerstört also die gewöhnlich als Kutin angesprochene Substanz der Epidermis nicht.[1]) Da zu den Bestandteilen des Kutins Fettsäuren gehören, sei zur Erörterung gestellt, wie weit hiervon alkalititrimetrische Messungen, die zur Bestimmung von Glucuronsäure in derartigen Präparaten dienen[2]), beeinflußt werden können.

Fraktionierte Extraktion des Aufschlußgutes durch Alkali.

53 g der aufgeschlossenen Buchentriebe wurden mit 1 Liter Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, filtriert, mit 1 Liter 2-proc. Ammoniak 48 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und

[1]) Vgl. dazu auch die Erfahrungen, die M. Lüdtke beim Aufschluß des Bambusholzes machte; vorangehende Mitteilung S. 54.

[2]) E. Schmidt, K. Meinel u. E. Zintl, B. 60, 503 (1927).

Digitized by Google

schließlich mit Wasser ammoniakfrei gewaschen. Ammoniakextrakt und Waschwasser wurden auf 200 ccm konzentriert und mit dem doppelten Volumen Methanol versetzt. Es fiel ein voluminöser gallertiger Niederschlag aus, der die gesamte Flüssigkeit zum Gestehen brachte. Nach dem Abzentrifugieren, Waschen mit Methanol und Äther ergaben sich nach dem Trocknen über P_2O_5 1,6 g eines Präparates, das nicht weiter untersucht wurde und möglicherweise Pektinsubstanzen enthält. Das rückständige Aufschlußgut wurde mit 1200 ccm 2-proc. Natronlauge 14 Stunden möglichst unter Luftausschluß geschüttelt, abzentrifugiert, durch Glasfrittennutsche filtriert und das Filtrat mit dem gleichen Volumen Methanol gefällt. Die Extraktion mit 2-proc. Natronlauge wurde noch zweimal wiederholt und die Auszüge in gleicher Weise aufgearbeitet. Die Fällungen wurden zusammen abzentrifugiert, mit Methanol alkalifrei gewaschen, dieser durch Äther verdrängt und über P_2O_5 getrocknet. Ausbeute 3,3 g.

Der Faserrückstand wurde ebenso mit 1 Liter 5-proc. Natronlauge 14 Stunden geschüttelt, die Extraktion zweimal wiederholt. Fällung der vereinigten Alkalilösungen wie oben. Ausbeute 4,7 g.

Der Faserrückstand wurde in gleicher Weise dreimal mit 8-proc. Natronlauge extrahiert, wobei 5,5 g extrahierte Substanz erhalten wurden.

Prüfung auf alkalilösliche Cellulose und Abtrennung von Xylan.

1. *Extrakt mit 8-proc. NaOH.* 5,3 g des Präparates wurden mit 8,75 g Kupferhydroxyd gemischt und mit 150 ccm 25-proc. Ammoniak, dem 15 ccm 2n-Natronlauge zugesetzt waren, im Verlauf von 12 Stunden unter zeitweiligem Umschütteln bei Raumtemperatur durchgequollen. Auf Zusatz von weiteren 650 ccm Ammoniak löste sich alles bis auf einen geringen flockigen Rückstand, der durch Zentrifugieren entfernt wurde. Nach vorsichtigem Ansäuern mit Essigsäure (50 Proc.) unter Kühlung und 14 stündigem Stehen wurde der Niederschlag abzentrifugiert, mit Methanol–Essigsäure (5 Proc.) entkupfert, mit reinem Methanol und schließlich mit Äther gewaschen; 0,6 g (65° über P_2O_5); $\alpha^{19}_{436,8} = -4{,}12°$ in Kupferamminlösung. Das Präparat dreht also wesentlich höher als Cellulose unter gleichen Bedingungen. ($\alpha^{19}_{436,8} = -3{,}27°$; ohne NaOH.) Das Präparat ist in 2n-Natronlauge nur unvollkommen löslich. Nach der Hydrolyse ergibt sich ein Osazon, das zum großen Teil in Aceton löslich ist (Xylose). Nur eine geringe Menge ist darin unlöslich, so daß in dem Präparat bei der Hydrolyse Glucose liefernde Kohlenhydrate wie Cellulose nur in sehr geringer Menge vorhanden sein können. Das Präparat besteht im wesentlichen aus Xylan, dessen Hauptmenge aus der Extraktion mit 5-proc. NaOH erhalten wird (vgl. S. 70 unter 2).

Zur Reindarstellung des Xylans wurde die obige Kupferlösung mit der doppelten Menge Methanol versetzt und die nach 16 stündigem Stehen

Digitized by Google

erschienene Fällung abzentrifugiert. Nach der Entkupferung durch Methanol–Essigsäure (5 Proc.), Waschen mit Methanol und Äther ergaben sich 2,8 g Substanz vom Drehwert $\alpha^{19}_{435,8} = -2{,}21°$ (Bedingungen wie oben). Die Fraktion ist frei von Cellulose. Sie enthält neben Xylan das unten beschriebene Glucosan. Zur Abtrennung des Xylans wurde das Präparat mit 4 g Kupferhydroxyd in 400 ccm 22-proc. Ammoniak gelöst und unter Eiskühlung mit 25-proc. Essigsäure schwach angesäuert. Der Niederschlag wurde nach 24 Stunden abzentrifugiert, mit Methanol–Essigsäure, dann mit Methanol und schließlich mit Äther gewaschen. 0,0648 g Substanz (65°, P_2O_5) zeigten in einer Auflösung von 0,1017 g $Cu(OH)_2$ in 10 ccm 22-proc. Ammoniak im 5 cm-Rohr $\alpha^{18}_{435,8} = -4{,}50°$. Violette Chlorzinkjodreaktion. Es läßt sich noch nicht beurteilen, in welchem Verhältnis dieses Xylan zu dem aus Fichtenzellstoff (vgl. S. 22) und dem aus Bambuszellstoff (vgl. S. 28) steht.

2. *Extrakt mit 5-proc. NaOH.* 4,7 g des Präparates wurden mit 5 g $Cu(OH)_2$ in 400 ccm etwa 25-proc. Ammoniak bis auf geringen Rückstand in Lösung gebracht und von diesem abzentrifugiert. Auf Zusatz von 2 n-Alkali (allmählich, stets unter Kühlung und Umschütteln) bis Gesamtkonzentration 0,2 n, fällt nichts (Mannan A und B abwesend, höchstens in Spuren vorhanden). Auf weiteren Alkalizusatz bis 0,5 n fällt auch nichts (Abwesenheit von Cellulose). Auf Zusatz von Alkali bis 1 n fällt Xylan als Kupferalkaliverbindung. Diese abzentrifugieren und in etwa 100 ccm Wasser unter Umrühren lösen. Nach schwachem Ansäuern entstandene Fällung abzentrifugieren, mit Methanol–Essigsäure (5 Proc.) kupferfrei, mit Methanol säurefrei waschen, 24 Stunden in Äther legen. 2,6 g (65°, P_2O_5).

$\alpha^{22}_{435,8} = -4{,}30°$ [0,0650 g Substanz und 0,0995 g $Cu(OH)_2$ in 10 ccm etwa 25 proc. NH_3; 5 cm-Rohr). Nach der Hydrolyse ergibt sich Xylose als Xylosazon (Schmelzp. 158—160°). Das Präparat ist noch nicht ganz reines Xylan. Nach erneuter Umfällung aus Kupferlösung wie oben, sowie einmaliger Umfällung aus 1 n-NaOH durch Essigsäure wird es rein erhalten. Eigenschaften wie oben.

Abtrennung eines Glucosans.

Das oben unter 2. untersuchte Präparat hat einen Furfurolwert von 60,4 Proc. Xylan (ber. nach Kröber; 0,4554 g Subst.: 0,3324 g Furfurolphloroglucid). Der Drehwert in Kupferammin ist unter den Bedingungen wie oben $\alpha^{19}_{435,8} = -2{,}82°$. Daraus ergibt sich, daß die Substanz neben dem abgetrennten Xylan einen zweiten Körper enthält, der kein Pentosan ist und erheblich höher (—→ +) dreht. Wir fanden ihn im Zentrifugat der Fällung des Xylans als

Digitized by Google

Kupferalkaliverbindung. Er fällt daraus auf Zusatz des gleichen Volumens Methanol als Kupferalkaliverbindung aus.

Diese in wenig Wasser lösen, unter Kühlung mit Essigsäure ansäuern, mit Methanol fällen. Wie oben Kupfer und Essigsäure auswaschen; die Substanz hält das Kupfer ziemlich fest. 0,0648 g Substanz (65°, P_2O_5; aschefrei ber.) und 0,0995 g $Cu(OH)_2$ in 10 ccm 25-proc. NH_3 gelöst, zeigte im 5 cm-Rohr $\alpha^{22}_{435,8} = -1{,}00°$. Nach der Umfällung aus 1 n-NaOH mit Essigsäure und Methanol war der Drehwert unter gleichen Bedingungen $\alpha^{25}_{435,8} = -0{,}97°$. Die Substanz hat die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$; ihr Röntgendiagramm läßt nur einen schwachen Ring erkennen.

Hydrolyse. 0,1998 g in 10 ccm n-Salzsäure 2 Stunden in siedendem Wasserbad erhitzen, mit Soda neutralisieren, 0,5 ccm Phenylhydrazin, 3 ccm Eisessig und so viel absoluten Alkohol zusetzen, daß das Gesamtvolumen 60 Proc. daran ist. Nach 15 Stunden hatte sich kein Mannosephenylhydrazon abgeschieden.[1]) Nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde Glucosazon durch Zugabe von Wasser abgeschieden. Dieses filtriert, in fast trocknem Zustand mit Aceton digeriert und abgesaugt, zeigte Schmelzp. 205°. Die Seliwanoffsche Probe auf Fructose bzw. andere Ketosen verlief negativ.

Cellulose aus Buchenjungtrieben.

Der oben nach der Extraktion mit 5-proc. Natronlauge erhaltene Zellstoff wurde in gleicher Weise 3 mal mit 15-proc. Lauge extrahiert und zeigte dann unter den bekannten Konzentrationsverhältnissen in Kupferamminlösung $\alpha^{21}_{435,8} = -3{,}22°$. Nach weiterer 3maliger Extraktion in gleicher Weise mit 17,5-proc. Natronlauge ergab sich $\alpha^{19}_{435,8} = -3{,}30°$ und nach noch 2maliger Behandlung damit $\alpha^{19}_{435,8} = -3{,}43°$. Der Drehwert änderte sich nach weiterer Extraktion nicht, so daß gefolgert werden muß, daß in ihm reine Cellulose vorliegt.

Cellulose aus Sequoia gigantea.

Zur Verfügung standen 90 g Holz aus der Stammitte eines Exemplares, dessen Alter nach Mitteilung von Herrn Prof. Bredemann-Hamburg zu etwa 385 Jahren bestimmt worden ist. Das dunkelrotbraun gefärbte Holz wurde in streichholzgroße Späne gespalten, erschöpfend in der Siedehitze mit Methanol–Aceton (1 : 1) und schließlich

[1]) E. Hägglund u. F. W. Klingstedt, Cell. 5, 60 (1925).

Digitized by Google

mit kochendem Wasser ausgezogen. Das Holz gab dabei den größten Teil seiner Farbstoffe ab und wurde wesentlich heller. In bekannter Weise wurde bei Raumtemperatur so lange abwechselnd mit Chlordioxyd und Natriumsulfit behandelt, bis davon nichts mehr verbraucht wurde, was nach insgesamt 10 maliger Einwirkung der Fall war. Das Material verlor dabei 54,3 Proc. seines Gewichtes. Der Zellstoff war schneeweiß, aber noch äußerst „hart". Über Eigenschaften vgl. Tab. 1, S. 62. Der Zellstoff enthält noch 0,52 Proc. OCH_3. In Kupferamminlösung ist er nicht restlos löslich. Die Lösung ist stark getrübt. Unter dem Mikroskop erkennt man, daß das Ungelöste hauptsächlich aus zerrissenen Anteilen der Primärlamelle sowie aus „Faserknoten" [1]) besteht. Der Zellstoff wurde in der in Tab. 1 angegebenen Weise mit Natronlauge steigender Konzentration extrahiert (24 Stunden auf der Maschine bei möglichster Vermeidung von Luftzutritt jedesmal etwa mit der 20 fachen Menge Lauge schütteln und wie bei der Extraktion der Buchentriebe angegeben, auswaschen.) Nach jedesmaliger Behandlung wurde der Drehwert in Kupferamminlösung sowie der Furfurolwert bestimmt. Es fällt auf, daß die weiße Farbe des Zellstoffs mit zunehmender Entfernung der begleitenden Kohlenhydrate etwas gelblich wird. Das pentosanfreie Präparat zeigt in Kupferamminlösung annähernd den Drehwert für reine Cellulose (Röntgenspektrum vgl. Fig. 7); kein Methoxylgehalt; Asche 0,12 Proc.

0,1324 g Subst. (aschefrei ber.): 0,2170 g CO_2, 0,0756 g H_2O.

$C_6H_{10}O_5$ (162,08)	Ber. C 44,42	H 6,22
	Gef. „ 44,70	„ 6,39.

Versuch zur Abtrennung von Mannan.

Die alkalischen Extrakte wurden wie oben bei den Buchentrieben aufgearbeitet, aber nur die mit 8-proc. Natronlauge auf Mannan untersucht. 1 g eines Extraktpräparates wurde mit 1 g Kupferhydroxyd in 100 ccm 25-proc. Ammoniaks suspendiert und klar zentrifugiert. Die Lösung wurde mit so viel Natronlauge versetzt, daß sie 0,2 n daran war. Die Fällung wurde durch Zentrifugieren abgetrennt, mit Methanol–Essigsäure (5 Proc.) kupferfrei gewaschen, wie üblich entwässert und getrocknet. Ausbeute 0,45 g.

$$\alpha_D^{19} = (0{,}11 \times 100) : (0{,}5 \times 0{,}0478) = -46^\circ \text{ (in 2 n-NaOH)}.$$

In Kupferlösung zeigte das Präparat unter den bekannten Vergleichsbedingungen (bei Abwesenheit von NaOH) nur schwach positiven Drehwert, während $+0{,}88^\circ$ für reines Mannan A gilt. Die Substanz ist danach noch nicht ganz rein. Nach der Hydrolyse ergab sich auf Phenylhydrazinzusatz unter den bekannten Bedingungen nur Mannosephenylhydrazon vom Schmelzp. 191°.

[1]) Vgl. dazu voranstehende Mitteilung S. 35.

Digitized by Google

Über den Nachweis einer Fremdsubstanz in Cellulosefasern. II[1]);

von *Fritz Micheel* und *Watroslav Reich.*

(XXXIII.[2]) Mitteilung über Cellulose von Kurt Hess und Mitarbeitern.)

In der früheren Mitteilung haben wir über die Möglichkeit berichtet, aus üblich gereinigten Baumwollfasern eine stickstoffhaltige Fremdsubstanz abzutrennen, die einen hohen Aschengehalt und ein starkes Quellungsvermögen in Pyridin aufweist. Die Substanz trat nach der vollkommenen Zerstörung der Cellulose durch Acetolyse mit Bromwasserstoff–Acetylbromid in Erscheinung. Da sie durch Reinigung der Faser offenbar nicht, sicher aber nur unvollkommen entfernt wird, muß angenommen werden, daß sie in der Faser sehr fest gehalten wird, was besonders verständlich wäre, wenn sie etwa im Innern der Faser angeordnet ist.[3]) Die Untersuchung der Substanz ist nach folgender Richtung fortgesetzt worden.

1. Wir haben zur Abtrennung der Substanz weitere Reagenzien[4]) herangezogen und dabei deren Einfluß auf die Zusammensetzung der Substanz geprüft. Unterwirft man gereinigte Linters der vollständigen Hydrolyse nach Willstätter mit konz. Salzsäure (d = 1,21; 0°), so wird auch die Fremdsubstanz zerstört; sie wird daher vollkommen der Isolierung entzogen. Unterwirft man die Linters bis zur vollständigen Verzuckerung der Einwirkung von Eisessig–Bromwasserstoff (bei 0° gesättigt), so lassen sich bei der wie früher vollzogenen Aufarbeitung stickstoffhaltige, in Pyridin stark quellende Präparate isolieren. Diese haben aber einen geringeren Stickstoffgehalt (vgl. Tabelle, S. 77),

[1]) I. Mitteilung A. 450, 59 (1926).
[2]) XXXII. Mitteilung voranstehend, S. 1.
[3]) Die Substanz könnte vielleicht aus dem Zellinhalt stammen.
[4]) Vgl. A. 450, 64 (1926), Anm. 1.

Digitized by Google

so daß dieses Reagens die Substanz stärker abbaut als das früher vornehmlich benutzte Reagens Acetylbromid–Bromwasserstoff. Schließlich wurde festgestellt, daß ähnliche Präparate nach der Acetolyse mit Essigsäureanhydrid–Schwefelsäure isoliert werden können. Sie treten hier als flockiger Bodensatz in den entstehenden dünnflüssig gewordenen Lösungen auf. Auch diese Präparate haben einen geringeren Stickstoffgehalt als die nach dem früheren Verfahren gewonnenen Präparate. In diesem Fall enthielt die Substanz fast keine Asche, was darauf zurückzuführen ist, daß die Schwefelsäure die Aschenbestandteile gebunden hat.[1])

Aus diesen Versuchen ist zu folgern, daß die stickstoffhaltige Fremdsubstanz auch bei anderen Abbaureaktionen der Cellulose bloßgelegt werden kann, daß sie aber dabei selbst und zwar in verschiedenem Maße chemisch verändert wird.[2]) Zur Isolierung von Präparaten mit möglichst hohem Stickstoffgehalt empfiehlt sich daher das früher angegebene Verfahren.[3]) Aber auch hierbei wird die Substanz angegriffen, so daß sie in natürlichem Zustand wohl noch einen höheren Stickstoffgehalt besitzen dürfte als dem bisher maximalen Stickstoffgehalt von 6,1 Proc.[4]) entspricht.

2. Auch Behandlung von Ramiefasern hat zu stickstoffhaltigen Präparaten dieser Art geführt, so daß man diese Substanzen auch in anderen Cellulosefasern erwarten kann.

3. Schließlich wurde die Asche der Präparate näher untersucht. Sie besteht fast vollständig aus Calciumoxyd. Aus den wäßrigen Lösungen der Präparate läßt sich dieses nicht durch Kohlensäure abscheiden, bequem aber durch Oxalsäure. Die so isolierten Präparate sind nahezu aschefrei (< 1 Proc.). Behandelt man die aschefreien

[1]) Vgl. dazu den Versuch A. 450, 61 (1926).

[2]) Vgl. besonders auch Versuch S. 79.

[3]) A. 456, 78/79, 81/82 (1926). Bei der Darstellung des früher beschriebenen Trihexosans in größerem Maßstabe sind von Herrn cand. phil. Pfleger aus 600 g Cellulose $1^1/_2$ g der Substanz (3,5 Proc. N [bez. aschefreier Substanz], 32 Proc. Asche) mit den früher angegebenen Eigenschaften erhalten worden.

[4]) Auf aschefreie Substanz bezogen.

Digitized by Google

Präparate mit Calciumhydroxydlösungen, fällt den Überschuß daran mit Kohlensäure, so erhält man Präparate mit konstantem Aschengehalt. Auf diese Weise läßt sich auch Calcium bis zu annähernd diesem Gehalt in die nahezu aschefreien Präparate einführen, die bei der Acetylose von Linters mit Essigsäureanhydrid–Schwefelsäure anfallen. Nach diesen Versuchen halten wir die frühere Vermutung für sehr wahrscheinlich, daß die aufgefundene Substanz der Träger der Asche der Fasern ist; dabei muß dahingestellt bleiben, ob das Calcium dem Gehalt in der natürlichen Faser entspricht oder zum Teil erst bei den zur Reinigung der Fasern durchgeführten Extraktions- und Waschoperationen hineingekommen ist, eventuell durch Austausch.

B. P. Ridge[1]) stellte mit Hilfe einer verfeinerten Bestimmungsmethode für Stickstoff (Nachweis bis zu 0,001 Proc. N) fest, daß die verschiedensten Baumwollarten bei verschiedenem Stickstoffgehalt der Rohfaser nach der Bleiche und Behandlung mit verdünntem Alkali noch einen Stickstoffgehalt von 0,035 Proc. besitzen, der sich durch weitere Reinigungsprozesse nicht vermindern läßt. Die Annahme liegt nahe, daß dieser Stickstoffgehalt durch die von uns aufgefundene Substanz verursacht ist.

Ferner hat neuerdings M. Tschilikin[2]) eine stickstoffhaltige Säure aus den Bäuchlaugen isoliert, die mit Keratin verwandt sein soll. Über den Stickstoffgehalt dieser Präparate liegen keine Angaben vor. Für die Säure wird Unlöslichkeit in Wasser angegeben, wodurch sie sich von unserer Säure unterscheidet.

Für eine endgültige Ermittlung der Zusammensetzung unserer Präparate sind größere Mengen an Material erforderlich, als sie bisher aus den gereinigten Fasern zu gewinnen waren. Dafür wird es sich wohl empfehlen, von rohen Fasern auszugehen und den Einfluß des zur Bloßlegung der Substanz notwendigen Zerstörungsmittels der Cellulose auf diese Substanz noch schärfer zu erfassen als es bisher möglich war. Für die Beurteilung von Eigen-

[1]) Textile Institute **15**, 94 (1924). [2]) Z. Ang. **40**, 746 (1927).

Digitized by Google

schaften gereinigter Fasern und ihrer Umsetzungsprodukte ist es indessen wichtig genug, zu wissen, daß in solchen Cellulosepräparaten immer noch geringe Mengen von Fremdsubstanzen vorhanden sind. Abgetrennt werden sie erst bei der Umfällung und weitgehenden Fraktionierung dieser Präparate, wobei man aber auch noch nicht sicher ist, ob diese Abtrennung vollständig ist.

Versuche.

Die Abtrennung der stickstoffhaltigen Präparate wurde weiterhin in folgender Weise durchgeführt.

1. Durch Abbau von Cellulose mit Eisessig–Bromwasserstoff.

120 g Linters, die durch Benzol–Alkohol entfettet, durch Chlordioxyd–Natriumsulfitbehandlung gebleicht und schließlich mit heißer 2-proc. Natronlauge extrahiert waren, wurden mit 1500 g Eisessig übergossen, in die dann 250 g trockener Bromwasserstoff[1]) eingeleitet wurde. Nach 14stündigem Stehen bei Raumtemperatur wurde 6 Stunden auf 60° erhitzt, die dünnflüssige Lösung im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Methanol aufgenommen, wobei verharzte Anteile zurückblieben, die durch Zentrifugieren entfernt wurden (18 g) und die Lösung schließlich eingedampft. Der Rückstand (123 g) wurde mit 200 g Pyridin und 200 g Essigsäureanhydrid versetzt, wobei die Kohlenhydrate zu leicht löslichen Acetaten verestert wurden und die Fremdsubstanz als stark gequollener Niederschlag ausfiel. Nach dem Abzentrifugieren wurde dieser durch häufiges Waschen mit Chloroform entquollen und von den Kohlenhydrat-Acetaten befreit. Das getrocknete Produkt wurde in warmem Eisessig gelöst, die Lösung filtriert und mit Äther gefällt. Der fast farblose Niederschlag wurde abzentrifugiert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 111 mg.

6,259 mg Substanz hinterließen 1,672 mg Asche, d. i. 26,71 Proc.; 6,575 mg Substanz (aschefrei ber.) gaben 0,070 ccm N (766,6 mm,

[1]) Dargestellt nach Diss. Bödler, Berlin 1923, S. 29.

Digitized by Google

20° C) gef. N 1,22 Proc. (Dumas-Pregl). Es wurden im ganzen sieben derartige Versuche mit je 120 g Linters durchgeführt:

Nr.	Ausbeute in mg	Proc. Asche (CaO)	Proc. Stickstoff[1]), auf aschefreie Substanz ber.
1	103	28,30	0,89
2	115	5,51	1,55
3	75	34,92	1,27
4	111	26,71	1,22
5	63	33,38	1,41
6	67	20,90	1,22
7	75	35,91	1,31

2. *Durch Abbau von Cellulose mit Essigsäureanhydrid–Schwefelsäure.*

20 g Linters (wie oben gereinigt) wurden vorsichtig in ein auf −10 bis −15° gekühltes Gemisch von 75 ccm Essigsäureanhydrid, 75 ccm Eisessig und 8 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen, langsam auf Zimmertemperatur erwärmt und nach 2 Stunden in einen Thermostaten von 30° gestellt. Ist Lösung eingetreten, was innerhalb 6—8 Stdn. der Fall ist, so beobachtet man, bevor noch Cellobioseacetat sich abscheidet, eine feinflockige, braun verfärbte Suspension. Diese wird nach 5—6 Tagen zusammen mit teilweise auskrystallisiertem Cellobioseacetat abzentrifugiert und auf der Zentrifuge mit Chloroform behandelt, wobei das Acetat zum größten Teil in Lösung geht. Der Rückstand aus drei derartigen Ansätzen wurde bei 40° mit Eisessig erschöpfend extrahiert und die Lösung mit trocknem Äther gefällt.

Ausbeute 636 mg, die aber zunächst nur einen N-Gehalt von 0,26 Proc.[2]) (Asche 0,89 Proc.) hatten. Da Umfällen aus Eisessig mit Äther nicht zu einer Reinigung der Präparate führte, wurde mit Pyridin und Essigsäureanhydrid behandelt und wie oben aufgearbeitet (Ausbeute 24 mg). Die Substanz verlor dabei stark an Gewicht (Aus-

[1]) Die an bekannten Präparaten ermittelte maximale Fehlergrenze der Stickstoffbestimmung betrug ± 0,03 Proc.

[2]) Auf aschefreie Substanz bezogen.

Digitized by Google

beute 24 mg); ihr Stickstoffgehalt reicherte sich dabei aber nicht unwesentlich an.

6,983 mg Subst.: 0,226 mg Asche d. i. 3,23 Proc. — 11,383 mg Subst. (aschefrei ber.) gaben 0,138 ccm N (773,8 mm, 20° C).

Gef. N 1,40 Proc.

Aus 40 g Ramie (gereinigt wie oben) wurden nach dem gleichen Verfahren 56 mg Substanz erhalten.

11,197 mg Subst.: 0,369 mg Asche d. i. 3,29 Proc. — 10,846 mg Subst. (aschefrei ber.) gaben 0,065 ccm N (753 mm, 20°).

Gef. N 0,70 Proc.

Durch Behandeln mit absolutem Alkohol haben wir verschiedene Präparate in Fraktionen zerlegt, die sich indessen in ihren analytischen Daten nur unwesentlich unterschieden. Die Fraktionierungsversuche müßten mit größeren Substanzmengen wiederholt werden.

Darstellung der aschefreien Präparate.

59 mg eines Präparates mit 35,91 Proc. Asche und 1,31 Proc. Stickstoff wurden in Wasser gelöst, die Lösung mit wenig Eisessig angesäuert und mit einer wäßrigen Lösung von 0,1 g Oxalsäure versetzt. Nach dem Abzentrifugieren des Calciumoxalates wird die Lösung im Vakuum eingedampft (wobei sie stark schäumt), der Rückstand aus wenig Eisessig mit Äther umgefällt, abzentrifugiert, mit Äther gewaschen und getrocknet. Die aschefreie Substanz ist sehr hygroskopisch, sie enthält keine Oxalsäure. Ausbeute 20 mg.

7,133 mg Subst.: 0,073 mg Asche d. i. 1,0 Proc. Ein anderes Präparat, das 26,71 Proc. Asche und 1,22 Proc. Stickstoff (auf aschefreie Substanz berechnet) enthielt, besaß nach der Ausfällung des Kalkes noch 0,7 Proc. Asche und einen Stickstoffgehalt von 1,4 Proc.

Einführung von Calcium in Präparate von verschiedenem Aschengehalt.

20 mg Substanz mit einem Aschengehalt von z. B. 1,0 Proc. wurden in Wasser gelöst und mit überschüssiger Calciumhydroxydlösung versetzt. Das überschüssige Calcium wird mit Kohlensäure entfernt, die Lösung nach dem Filtrieren im Vakuum eingedampft[1]) und der Rückstand

[1]) Da die Lösung sehr stark schäumt, läßt man sie zweckmäßig nur tropfenweise in den Destillationskolben treten.

Digitized by Google

aus Eisessig mit Äther umgefällt (Ausbeute 15 mg). Zum Vergleich wurde ein Präparat mit 33,38 Proc. Asche ebenso behandelt. Die Kalkaufnahme ergibt sich aus folgender Tabelle.

Ausgangsmaterial		Nach der Behandlung mit Kalklösung	
Proc. Asche	Proc. N[1])	Proc. Asche	Proc. N[1])
1,0	1,31	32,70	—[2])
5,51	1,55	32,73	1,34
33,38	1,41	33,06	1,48

Behandeln der stickstoffhaltigen Substanz mit Eisessig-Bromwasserstoff.

50 mg Substanz (20,9 Proc. Asche und 1,22 Proc. N) wurden in einer Lösung von 15 g Bromwasserstoff in 75 g Eisessig gelöst und eine halbe Stunde auf 60° erhitzt. Die Lösung färbte sich dunkel. Sie wurde im Vakuum eingedunstet, der Rückstand aus Eisessig mit Äther gefällt und wie oben aufgearbeitet. Ausbeute 26 mg.

6,032 mg Subst.: 0,488 mg Asche d. i. 8,09 Proc. — 14,437 mg Subst. gaben 0,065 ccm N (741,4 mm, 20° C).

Gef. N 0,49 Proc.

50 mg eines zweiten Präparates mit 34,92 Proc. Asche und 1,27 Proc. Stickstoff ergaben nach 6 Stunden Behandlung wie oben mit Eisessig-Bromwasserstoff bei 60° eine Ausbeute von 20 mg Substanz, die keinen Stickstoff mehr enthielt.

---

[1]) Auf aschefreie Substanz bezogen.

[2]) Wurde nicht bestimmt.

Digitized by Google

Über Trimethylcellulose;

von *Kurt Hess*, *Carl Trogus* und *Hermann Friese*.

(XXXIV. Mitteilung[1]) über Cellulose.)

(Mit 1 Figur im Text und 5 Figuren auf Tafel V.)

In der XXII.[2]) Mitteilung wurde gezeigt, daß man nach der erschöpfenden Behandlung von Cellulose (Natur- und Kunstfasern) mit Dimethylsulfat und Alkali bei 55—60° durch Umfällung aus Wasser[3]) und nachfolgend aus Benzol[4]) eine Trimethylcellulose gewinnt, die sich beim Konzentrieren ihrer Lösungen in Chloroform-Alkohol (1:1) oder auch, wie wir inzwischen festgestellt haben, beim langsamen Konzentrieren ihrer Auflösungen in Benzol-Alkohol (1:1) bei 30° (vgl. Versuchsteil) in deutlich krystallisiertem Zustande abscheiden läßt. Vor der Umfällung besitzt die Methylcellulose noch zum größten Teil Faserform, wenngleich die Fasern unter dem Mikroskop gegenüber den Fasern des Ausgangsmaterials vielfach gebrochen[5]) und arrodiert[6]) erscheinen (vgl. Fig. 1 auf Tafel V). Nur zum geringen Teil sind die Fasern desorganisiert (vgl. in Fig. 1 die mit ++ gekennzeichneten Stellen). Erst durch die Umfällungsoperationen geht der Fasercharakter völlig verloren.

[1]) XXXIII. Mittlg. vorangehend S. 73.

[2]) K. Hess und H. Pichlmayr, A. 450, 29 (1926); vgl. auch Dissertation Pichlmayr, T. H. Danzig 1928.

[3]) Erwärmen der in der Kälte (0°) klaren Lösungen; die Aufnahme in kaltem Wasser wird durch eine vorangehende Aufnahme in Chloroform-Alkohol (1 : 1) begünstigt (vgl. S. 92).

[4]) Durch Petroläther.

[5]) Wir vermuten, daß die für Bambusfasern in der vorangehenden Abhandlung (S. 40ff.) gemachten Feststellungen auch im Bau der Baumwollfaser eine gewisse Analogie finden.

[6]) Die Arrosion äußert sich in spiraligen Ätzfiguren (vgl. in Fig. 1 die mit + gekennzeichneten Faserstellen), ähnlich wie dies von Hess und Trogus für die „Hydrocellulose" aus Baumwolle gezeigt wurde. Vgl. Hess, Chemie der Cellulose, S. 443 und Tafel IX.

Digitized by Google

Unsere reine Trimethylcellulose läßt sich durch ihre Drehwerte in Wasser und in verschiedenen organischen Lösungsmitteln definieren. Die Ausbeute beträgt etwa 40 bis 50% d. Th. Diese Ausbeute stellt nur eine untere Grenze dar; der Rest ist zum wesentlichen Teil auf mechanische Verluste bei der oftmals wiederholten Methylierung und der Aufarbeitung, sowie auf die Umfälloperationen zurückzuführen; sie läßt sich bei sehr sorgfältigem, allerdings auch zeitraubendem Arbeiten wesentlich erhöhen.

K. Freudenberg und H. Urban[1]) haben über eine Methylcellulose berichtet, die grundsätzlich in gleicher Weise gewonnen worden ist. Auch hier wird konz. Alkali und Dimethylsulfat verwendet, die Reaktionstemperatur beträgt indessen nur 20°, während wir bei 50—55° arbeiten. Beide Reagenzien gelangen überdies in wesentlich größerem Überschuß zur Anwendung, wobei das Verhältnis von Dimethylsulfat:Alkali gegenüber unserer Arbeitsweise stark zugunsten von Dimethylsulfat verschoben ist.

Nach der letzten Angabe von K. Freudenberg und E. Braun benötigen diese zur Methylierung von 1 g Baumwolle bis zum Gehalt von etwa 43 Proc. OCH_3 300 ccm Dimethylsulfat und etwa 135 g Kaliumhydroxyd[2]); um 44,6 Proc. OCH_3 einzuführen, sind noch wesentlich größere Mengen an Reagens erforderlich, der theoretische Gehalt an Methoxyl ist nicht erreicht worden.[3]) Zur Methylierung von Cellulose A oder umgefällten Cellulosen bis zum theoretischen Methoxylgehalt (45,57 Proc.) benötigen wir auf 1 g Cellulose 6,2 ccm Dimethylsulfat und 24 g Natriumhydroxyd[4]); zur

[1]) H. Urban, Cellulosechemie **7**, 75/76 (1926); vgl. auch K. Freudenberg und E. Braun, A. **460**, 298/299 (1928).

[2]) Dies unter Annahme, daß die angegebene Konzentration Vol.-Proc. bedeuten.

[3]) Z. B. hatte ein uns freundlichst von Herrn Freudenberg übersandtes Präparat 43,8 Proc. statt 45,57. Die Reaktion versagt mitunter, was auch unseren Erfahrungen entspricht [vgl. A. **450**, 31, Anm. 4 (1926)], indem unter diesen Bedingungen nicht mehr als 33—35 Proc. aufgenommen werden, und wie Freudenberg und Braun neuerdings mitteilen, Verschleimung eintritt.

[4]) Auf 1 g isolierte reine Trimethylcellulose berechnet, sind die

Digitized by Google

vollständigen Methylierung von Baumwolle ist der Reagenzüberschuß etwas größer.

Zu berücksichtigen ist ferner noch, daß bei Freudenberg und Urban das Flottenverhältnis sehr zugunsten des Dimethylsulfat-Alkalis verschoben ist, was — wie wir uns überzeugten — zur Folge hat, daß die eingegebene Cellulose vom Rührer nicht so energisch erfaßt wird wie in unserem Falle, sondern, ohne dabei zerrissen zu werden, in einem zusammenhängenden Bausch verbleibt, der als solcher durch die Reaktionsmischung bewegt wird.

So hergestellte Präparate haben die ursprüngliche Faserstruktur noch weitgehend[1]) erhalten, wenn auch sie unter dem Mikroskop teilweise gebrochen und arrodiert erscheinen (vgl. in Fig. 2 die mit + gekennzeichneten Faserstellen). Sie wurden von Freudenberg und Braun als wasserunlöslich bezeichnet. Sie sind mit organischen Lösungsmitteln zu hoch viscosen Lösungen quellbar, während unsere Präparate in eiskaltem Wasser löslich sind und von organischen Lösungsmitteln zu wesentlich nieder viskosen Lösungen aufgenommen werden.

Auf Grund dieses gegensätzlichen Verhaltens glauben Freudenberg und Braun, daß in ihrem wasserunlöslichen Präparat das Methylat der chemisch intakten Cellulose vorliegt, während in unserer wasserlöslichen, krystallisierbaren Methylcellulose ein chemisches Abbauprodukt vorliegen könnte, das durch Lösung glucosidischer Bindungen aus Cellulose entstanden ist. Da wir im Hinblick auf die im allgemeinen große Beständigkeit glucosidischer O-Brücken gegen warmes Alkali an eine grundsätzliche andere Wirkungsweise von Dimethylsulfat-Alkali in unseren Versuchen nicht recht glauben konnten, so vermuteten wir, daß das Lösungsverhalten der Freudenbergschen Präparate nicht genügend scharf geprüft worden war, um daraus über eine grundsätzliche chemische

Daten bei uns etwas ungünstiger, 16,3 ccm Dimethylsulfat und 40 g Natriumhydroxyd.

[1]) Eine Ursache für die längeren Fasern dieser methylierten Präparate mag auch sein, daß Freudenberg von Kardenband ausgeht, während wir von Kämmlingen (Linters) ausgingen, die an sich schon wesentlich kurzfaseriger sind.

Digitized by Google

Kurt Hess, Carl Trogus und **Hermann Friese,**

Über Trimethylcellulose.

Fig. 1.

Methylierte Baumwolle (Linters) nach Hess-Pichlmayr vor der Umfällung aus Wasser und Benzol–Petroläther (7). (Vergrößerung 1 : 70.)

Fig. 2.

Methylierte Baumwolle (Kardenband) nach Freudenberg-Urban. (Vergrößerung 1 : 70.)

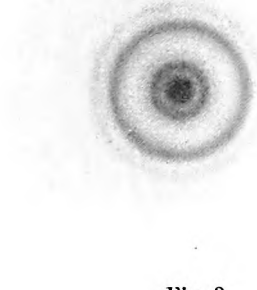


Fig. 3.

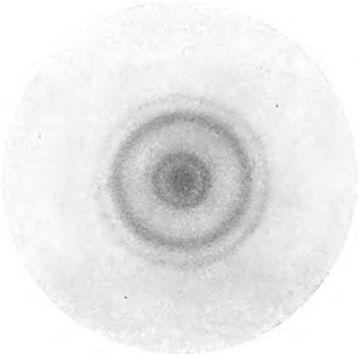


Fig. 4.

Fig. 5.

Digitized by Google

Fig. 3. Trimethylcellulose von Freudenberg-Urban. Fig. 4. Trimethylcellu-

Digitized by Google

Verschiedenheit gegenüber unseren Präparaten entscheiden zu können.

Es ist bekannt, daß man die Löslichkeit quellbarer Körper nicht in der üblichen Weise durch ein von Temperatur und Druck abhängiges Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Lösung definieren kann. Die aus quellbaren Körpern erhaltenen Lösungen sind keine Lösungen in diesem Sinne, sondern Lösungen micellarer Natur und als Endzustände oder als Übergänge von begrenzter zu unbegrenzter Quellung aufzufassen. Welchen Gesetzen diese Quellungen folgen, ist noch unbekannt. An Cellulosederivaten kann man die Beobachtung machen, daß sie durch mechanische Einwirkungen in der Lösbarkeit stark beeinflußbar sind. So kann man bei gewissen Acetylcellulosen, z. B. solchen, die sich aus micellaren Lösungen bei sehr langsamer Konzentrationserhöhung mit der Zeit allmählich abscheiden[1]), feststellen, daß sie demselben Lösungsmittel gegenüber einen großen Widerstand zeigen, wenn man sie erneut darin auflösen will.[2]) Dies gelingt oft erst, wenn man das Präparat auf der Schüttelmaschine mit dem Lösungsmittel unter Umständen mehrere Tage lang bei Gegenwart von Glasperlen schüttelt.

Bei der Beurteilung des Verhaltens von Cellulose gegen Lösungsmittel sind überdies noch Umstände zu berücksichtigen, die durch den Faseraufbau gegeben sind und mit denen sich im besonderen Abschnitt II der vorangehenden Abhandlung befaßt (vgl. S. 35ff.). Wenngleich dort genauer nur die Holzfasern von Bambus und die Fasern von Ramie untersucht wurden, so muß grundsätzlich Ähnliches jetzt schon für die Baumwollfaser angenommen werden. Auch für diese gilt das perlschnurartige Aufquellen[3]), das in dem Maße

[1]) Wobei die sich abscheidenden Massen übrigens von Mutterlauge bedeckt bleiben; es liegt nicht etwa Filmbildung an der Oberfläche durch Verdunstung des Lösungsmittels vor.

[2]) Für eine in eiskaltem Wasser leicht aufnehmbare reine Trimethylcellulose beobachtet man eine mit der Zeit fortschreitende Abnahme dieser Eigenschaft.

[3]) Das Quellungsbild ist hier etwas anders als bei Fasern mit paralleler oder annähernd paralleler Anordnung der Micellarreihen in der Faserachse. Die Aufbauchungen erscheinen spiralig gegeneinander

Digitized by Google

abnimmt, wie durch Reinigungs- und Bleichungsoperationen Nichtcellulosestoffe (Kutikularsubstanzen) entfernt werden. Wir haben festgestellt, daß in üblicher Weise gereinigte Linters, im besonderen aber auch ein uns freundlichst von Herrn Freudenberg überlassenes Kardenband, das ihm als Ausgangsmaterial zur Herstellung seiner methylierten Präparate gedient hat, die Quellungserscheinung noch deutlich zeigen.[1]) Daraus geht mit Sicherheit hervor, daß in den Baumwollfasern die Cellulose noch durch Häute von Fremdsubstanzen[2]) durchsetzt ist.[3]) Nur bei stark überbleichten Fasern, wie sie z. B. in Verbandwatte vorliegen, oder bei sehr sorgfältig gereinigten Fasern haben wir das Quellungsphänomen nicht mehr beobachtet. Daraus ist zweierlei zu folgern: 1. Unter der Voraussetzung, daß die Außen- und Zwischenhautsubstanzen vom Methylierungsmittel nur schwer angreifbar sind, werden die weniger intensiv gereinigten Fasern mit Dimethylsulfat-Alkali weniger gut durchreagieren und zwar nur in dem Maße, als die Diffusionsgeschwindigkeit des Reaktionsmittels durch die intakten Zwischenhäute dieses an die Cellulose heranbringt. 2. Die aus solchen Fasern gewonnenen Methylate werden gegenüber reiner Methylcellulose von Lösungsmitteln nur in dem Maße aufgenommen, als bei dem Methylierungsvorgang die eingelagerten Häute zerstört bzw. entfernt worden sind. Zerfall der Micellarpakete der Faser, der für den Lösungsvorgang z. B. in Wasser Voraussetzung ist, wird nur in dem Maße erfolgen können, als die die Pakete umschließenden Häute, sofern sie bei der Methylierung nicht abgetrennt wurden, vom Lösungsmittel

---

versetzt. Wir sind mit der eingehenden Untersuchung des Faserbaus der Baumwolle beschäftigt.

[1]) Das Kardenband entsprach Rohbaumwolle, die nur mit Aceton und heißem Wasser gereinigt worden ist [Cellulosechemie 7, 76 (1926)].

[2]) Die Natur dieser Substanzen ist offenbar eine andere als bei den Holzfasern; vgl. dazu Tabelle auf S. 56 der vorangehenden Abhandlung.

[3]) Daß in Baumwollfasern auch nach der üblichen Reinigung noch Nichtcellulosestoffe mit sehr eigentümlichen Eigenschaften vorhanden sind, haben Micheel und Reich bewiesen; vgl. die vorangehende Mitteilung, S. 73.

Digitized by Google

entweder direkt gelöst oder infolge Quellung[1]) zersprengt werden. Beide Folgerungen treffen für die Methylierung von Cellulosefasern zu. Zu 1: Stark gebleichte Cellulose, z. B. Verbandwatte, läßt sich leicht methylieren. Baumwollrohfasern bereiten bei der Methylierung die größte Schwierigkeit. Die Fremdsubstanzen werden also vom Reaktionsmedium nur schwer angegriffen. Umgefällte Cellulose (Kunstfasern), in der die Fremdsubstanzen weitgehend entfernt, gewiß aber nicht mehr abschließend wirken, reagiert wesentlich leichter mit Dimethylsulfat-Alkali. Zu 2: Aus reiner Faser hergestellte Methylcellulose löst sich unmittelbar schneller und vollkommener in kaltem Wasser, als solche aus Fasern, die nur unvollkommen gereinigt sind und die im besonderen das beschriebene Quellungsphänomen in Kupferamminlösung zeigen. Für die methylierten Fasern wird die Aufnahmefähigkeit durch Wasser erhöht, zum Teil überhaupt erst vollkommen[2]), wenn man sie in Chloroform-Alkohol (1:1) löst und sie nach dem Klären der stark tyndallisierenden Lösungen mit Äther wieder abscheidet. Die die Fasern umhüllenden und durchsetzenden Häute sind entweder gegen Chloroform-Alkohol weniger widerstandsfähig als gegen Wasser oder werden leichter durch Quellung[1]) zerrissen.

Es bestand die Möglichkeit, daß die von Freudenberg und Braun mitgeteilte „völlige" Wasserunlöslichkeit gegenüber unseren Präparaten im Sinne dieser Ausführungen aufzufassen ist, was von entscheidender Bedeutung für die weiteren Freudenbergschen Schlußfolgerungen wäre. Wir haben daher diese Möglichkeit näher geprüft.

Zur Verfügung standen zwei von Herrn K. Freudenberg übersandte Präparate, von denen das eine (I) 43,8 Proc., das andere (II) 42,3 Proc. OCH_3 hatte. Die Präparate wurden mit Wasser und erbsengroßen Glasperlen in Schlifflaschen auf der Maschine bei Raumtemperatur einige Tage geschüttelt, die Ansätze dann einige Tage bei 0° stehengelassen und

[1]) Quellung käme in diesem Falle dadurch zustande, daß die Häute den Charakter einer semipermeablen Membran haben.

[2]) Vorausgesetzt ist dabei, daß die Faser bereits annähernd den theoretischen Gehalt für Trimethylat zeigt.

Digitized by Google

vom Ungelösten abzentrifugiert. Mit dem ungelösten Rückstand wurden die Operationen mehrmals wiederholt.

Präparat I	H_2O ccm	Schütteldauer in Tagen, (20°)	Bei 0° aufgehoben; Tage	gelöster Anteil in g	insges. H_2O löslich
1. 0,5370 g	50	8	2	0,0358	
2. Rückstand von 1	50	2	2	0,0233	15,7%[1])
3. Rückstand von 2	50	2	2	0,0250	

Trotzdem höchstwahrscheinlich durch eine fortgesetzte Behandlung weitere Anteile an Wasser abgegeben würden, haben wir den Versuch abgebrochen, den ungelösten Rückstand mit 75 ccm Chloroform angequollen, dann 75 ccm Alkohol zugesetzt, über Nacht geschüttelt, der stark viscosen Lösung weitere 150 ccm Alkohol-Chloroform (1 : 1) zugegeben und die Hälfte der klaren Lösung mit 250 ccm Petroläther gefällt. Nach dem Abgießen von der weißen Fällung wurde mit Äther gewaschen, dieser mit Alkohol verdrängt und schließlich, ohne zu trocknen, nach dem Abgießen des Alkohols einige Stunden mit Eiswasser digeriert. Bis auf einen geringen schmutzigen Rückstand war alles in Lösung gegangen. Aus der wäßrigen Lösung schied sich die Methylcellulose beim Erwärmen in bekannter Weise in weißen Flocken ab. Die

Präparat II	H_2O ccm	Schütteldauer in Tagen (20°)	Bei 0° aufgehoben; Tage	Gelöster Anteil in g	insges. H_2O löslich
1. 0,3428 g	50	$2^1/_2$	7	0,0398	
2. Rückstand von 1	50	$2^1/_2$	7	0,0586	44,0%
3. Rückstand von 2	50	3	3	0,0273	
4. Rückstand von 3	50	3	3	0,0254	

[1]) Bei dem wasserlöslichen Anteil muß eine gewisse Menge Asche, die durch die Wirkung der Glasperlen auf die Gefäßwand leicht in die Präparate hineinkommt, berücksichtigt werden.

Digitized by Google

andere Hälfte der obigen Alkohol-Chloroformlösung wurde eingedunstet; sie hinterließ dabei die Methylcellulose in Form eines Films.

In ähnlicher Weise wurde mit Präparat II verfahren.

Der Versuch wurde abgebrochen. Es kann kein Zweifel sein, daß auch dieses Präparat bei fortgesetzter Behandlung noch weitere Anteile an Wasser abgibt.

Dadurch ist auch für die Präparate von Freudenberg und Urban Wasserlöslichkeit nachgewiesen. Die Freudenbergschen methylierten Fasern unterscheiden sich von unseren entsprechenden Präparaten offenbar nur durch die Geschwindigkeit, mit der sie vom Wasser aufgenommen werden.[1]) Solche Faserpräparate können indessen nicht als Reinsubstanz angesprochen werden (vgl. S. 86). Diese wird erst durch sorgfältig durchgeführte Umfällungs- und Reinigungsoperationen erhalten, wobei bei der indifferenten Natur der Lösungs- und Fällungsmittel selbstverständlich ein chemischer Abbau der Methylcellulose nicht in Frage kommt. *Erst die Eigenschaften solcher reinen Präparate können für die Beurteilung der Methylcellulose maßgebend sein.* Die früher von uns aufgeworfene Frage[2]), ob es eine wasserunlösliche Methylcellulose gibt, kann daher auf Grund der von Freudenberg erhaltenen Präparate keineswegs bejaht werden.

Wir haben nunmehr den Eindruck, daß die wasserlösliche Trimethylcellulose, die wir erstmalig in reinem Zustand dargestellt haben und die wir in der Voraussicht Trimethylcellulose A nannten, daß es auch eine wasserunlösliche geben könnte, die wahre Trimethylcellulose ist. Die Kennzeichnung als Trimethylcellulose A wird danach überflüssig.

---

[1]) Ähnliche Verhältnisse liegen offenbar bei den von dem einen von uns (H.) mit N. Ljubitsch [B. **61**, 1460 (1928)] aufgefundenen Acetylierungsprodukten von Cellulosefasern mit Pyridin-Essigsäureanhydrid vor. Diese sind gegenüber den bisher beschriebenen Celluloseacetaten in organischen Lösungsmitteln scheinbar ganz unlöslich. Schütteln mit verschiedenen Lösungsmitteln bei Gegenwart von Glasperlen hat hier die Dispergierbarkeit dieser Präparate darin bisher noch nicht merklich erhöht.

[2]) K. Hess und H. Pichlmayr, A. **450**, 30 (1926).

Digitized by Google

Die durch Wasser abgelösten Anteile der Freudenbergschen Präparate sowie die nach Aufnahme in Chloroform-Alkohol erhaltenen zeigen dieselben Drehwerte wie die der von uns früher beschriebenen Präparate.

	Wasserlöslicher Anteil von Präparat II	Krystall. Trimethylcellulose von Hess und Pichlmayr
$[\alpha]_D^{18}$ in Benzol . . .	−17,5	−18,5
$[\alpha]_D^{18}$ in Chloroform .	− 4,5	− 4,3

Es kann danach nicht zweifelhaft sein, daß diese Präparate chemisch mit unseren identisch sind. Da man schlechterdings nicht annehmen kann, daß durch die mechanische Behandlung der Freudenbergschen Präparate (Schütteln mit Glaskugeln bei Gegenwart von Wasser gegenüber vierwöchentlichem ruhigen Stehenlassen unter Wasser oder Aufnahme in indifferenten organischen Lösungsmitteln) ein chemischer Abbau erfolgt, muß man folgern, daß auch die Methylcellulose in den methylierten Faserpräparaten Freudenbergs vor der Wasserbehandlung mit unseren Präparaten chemisch identisch ist.

Es war in diesem Zusammenhang von Interesse, das Röntgendiagramm der Freudenbergschen Faserpräparate kennenzulernen und mit dem unserer gut krystallisierten zu vergleichen. Da unsere Krystalle zu klein für Drehaufnahmen sind und auch die Freudenbergschen Präparate sich zur Herstellung von Faserdiagrammen nicht eignen[1]), mußten wir uns vorläufig mit Debye-Scherrer-Aufnahmen begnügen. Es ist von Interesse, daß die Freudenbergschen Präparate recht scharfe Liniendiagramme geben, die in bezug auf die Lage der Interferenzlinien und ihrer relativen Intensität mit dem Diagramm unserer krystallisierten Methylcellulose vollkommen identisch sind[2]) (Fig. 3 und 4 auf Tafel V; vgl. auch Tab. 1).

[1]) Anm. bei der Korrektur 7. VIII. 28: Herrn Dr. ing. Schön ist es inzwischen gelungen, Ramiefasern unter Erhaltung der Faserstruktur zu methylieren; die erhaltenen methylierten Fasern (44—45 Proc. OCH_3) zeigen ein scharfes Faserdiagramm, worüber wir demnächst berichten.

[2]) Die Intensitäten sind nur geschätzt. Wir werden in Zukunft die Intensitäten auch exakt messen, wenn wir über die dazu nötige Einrichtung verfügen.

Digitized by Google

Tabelle 1.

Interferenzring vom Mittelpunkt aus gezählt	Intensität	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$		
		methylierte Fasern Freudenberg 43,8% OCH_3	krystallisierte Trimethylcellulose 45,6% OCH_3	technische Methylcellulose 36,5% OCH_3
1	sehr stark	0,00463	0,00463	0,0045
2	schwach	0,0220	0,0220	fehlt
3	sehr stark	0,0303	0,0305	0,0287
4	mittelstark	0,0490	0,0492	0,0490
5	schwach	0,0794	0,0794	fehlt
6	sehr schwach	0,1164	0,1189	0,1109

Tabelle 2.

Diagramm unvollkommen methylierter Fasern (technische Methylcellulose).

Interferenzring vom Mittelpunkt aus gezählt	Intensität	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$
1	stark	0,0045
2	sehr stark	0,0287
3	schwach	0,0490
4	schwach	0,0633
5	sehr schwach	0,0918
6	sehr schwach	0,1109

Zur Beurteilung dieser Identität ist zu beachten, daß man auf die Vermessung einer nur geringen Anzahl von Interferenzkreisen angewiesen ist, und daß deshalb die Sicherheit der Schlußfolgerung aus der Identifizierung der Röntgendiagramme eine gewisse Einschränkung erfährt. Es bleibt aber hervorzuheben, daß die Röntgenbilder in Übereinstimmung mit den oben angeführten andersartigen Gründen für eine chemische Identität der Freudenbergschen Methylcellulose und unserer krystallisierten Präparate sprechen, wenn auch die Übereinstimmung der Röntgendiagramme allein die chemische Identität noch nicht streng beweisen würde.

Besteht die Identität der Diagramme beider Methylcellulosen zu Recht, so ist dies von einer besonderen Be-

Digitized by Google

deutung für die Beurteilung des Verhältnisses unserer durch Umfällung und durch Krystallisieren erhaltenen makrokrystallinen Methylcellulose zur Methylcellulose in den methylierten Fasern. Die qualitative Identität der Diagramme würde dafür sprechen, daß in beiden Präparaten dieselbe Krystallart vorliegt. Der einzige bemerkbare Unterschied, den das Diagramm der methylierten Fasern Freudenbergs selbst bei starkem Pressen gegenüber der krystallisierten Trimethylcellulose zeigt, besteht in einer etwas geringeren Gesamtintensität.[1]) Der Unterschied ist zwar nicht groß, kann aber kaum übersehen werden. Er kann zweierlei Ursachen haben. Die größere Intensität namentlich der schwächeren Ringe bei den krystallisierten Präparaten kann auf die bessere Ausbildung der Krystalle, bzw. ihre dichtere Packung zurückgeführt werden; in diesem Falle würde ein bündiger Beweis für die Rekrystallisation von Cellulosederivaten vorliegen; oder die Gegenwart von Fremdsubstanzen in der methylierten Faser schwächt die Intensität der Interferenzen. Diese Möglichkeit muß auch bei der Diskussion von Röntgendiagrammen von Cellulosepräparaten, bzw. deren Derivaten berücksichtigt werden. Ein Beispiel dafür bietet die unvollständig methylierte Faser. Fig. 5 gibt das Diagramm einer Methylcellulose von 36,5 Proc. OCH_3 technischer Herkunft[2]), in dem alle Hauptintensitäten (1., 3., 4. und 6. Ring) einwandfrei vorhanden sind, während die schwachen Intensitäten (2. und 5. Ring) fehlen (vgl. Tabelle 1). Daneben treten aber Ringe auf, die nicht zur Trimethylcellulose gehören und auf noch vorhandene Cellulose zurückzuführen sein dürften (Ring 4 und 5 in Tabelle 2). In Übereinstimmung damit steht der präparative Befund, daß mit Kupferamminlösung aus diesen Präparaten tatsächlich Cellulose extrahiert werden kann.

Röntgenaufnahmen wurden weiterhin von dem aus den Freudenbergschen Präparaten mit Wasser extrahierten Anteilen sowie von dem obenerwähnten Rückstand des Präparates I nach Aufnahme in Chloroform-Alkohol und Ab-

[1]) Bei gleichen Belichtungszeiten.

[2]) Das Präparat war uns in freundlicher Weise von der I. G. Farbenindustrie Werk Höchst zur Verfügung gestellt worden.

Digitized by Google

dunsten dieses Lösungsmittels ausgeführt. Auch diese Röntgendiagramme stimmen in bezug auf die Lage und die Intensität der Interferenzstreifen vollkommen mit allen anderen Diagrammen von Trimethylcellulose überein. Die Gesamtintensität ist auch hier wieder etwas geringer als bei den entsprechend behandelten Präparaten der krystallisierten Trimethylcellulose.

Nachdem im vorangehenden bewiesen worden ist, daß in den Freudenbergschen Präparaten die von uns in chemisch reinem Zustand gewonnene Trimethylcellulose enthalten ist und nachdem das im Vergleich zu reiner Trimethylcellulose gegenüber Wasser verschiedenartig erscheinende Verhalten der methylierten Fasern durch die Ausführungen auf S. 83/85 eine zwanglose Erklärung gefunden hat, entfallen die Folgerungen, die daraus von K. Freudenberg für die Cellulosekonstitution gezogen worden sind. Im besonderen bieten diese Versuche keinen Anhalt für die Behauptung, „*daß für die Konstitution der natürlichen Cellulose bis hinauf zu sehr großen Aggregaten die strenge Linienführung der Valenzlehre gilt*". Ebenso werden die Ausführungen über die Präformierung der Zellobiose in der Cellulose und die eingehende Formulierung einer Cellulosekonstitution von diesen Versuchen nicht mehr getragen.

Versuche.

Nachtrag zur Darstellung krystallisierter Trimethylcellulose. (Bearbeitet von Herrn H. Pichlmayr.)

Vorbereitung der Faser. Geht man von natürlicher Faser aus, so empfiehlt sich vorher eine gründliche Reinigung. Wir bleichen die Faser mit Chlordioxyd-Natriumsulfit, bis kein Reagens mehr verbraucht wird, behandeln dann unter Ausschluß von Luft mit 2-proc. Natronlauge auf dem siedenden Wasserbad und wiederholen die Operationen so lange, bis die für Rohbaumwolle typischen Quellungserscheinungen in Kupferamminlösung vollständig verschwunden sind.

Zur Ausführung dieser Quellungsprobe wird die Faser 2—6 Stdn. in eine Lösung eingelegt, die in 100 ccm 15—18 mg-Mol $CuSO_4 \cdot 5aq$,

Digitized by Google

1000 mg-Mol NH_3 und 80 mg-Mol NaOH enthält. Die Faser wird darauf leicht abgepreßt und auf dem Objektträger mit Wasser bedeckt; manchmal ist auch Ammoniak wechselnder Konzentration geeignet; in kurzer Zeit tritt die perlschnurförmige Aufquellung ein, wenn die Faser noch nicht rein ist, andernfalls beobachtet man nur das Hervortreten der Spiralstruktur.

Vorbereitung der Methylierungsprodukte. Nachdem die Methylierung mit den gereinigten Fasern in der früher[1]) angegebenen Weise durchgeführt worden ist — auch bei Baumwolle haben wir die Reaktionstemperatur nicht mehr über 55° gesteigert —, empfiehlt es sich, bei natürlichen Fasern das Reaktionsprodukt nach dem Auswaschen mit heißem Wasser und vorsichtigem Trocknen an der Luft zunächst mit Chloroform anzuquellen, dann auf Zusatz von Alkohol (1 : 1) unter Umständen durch Schütteln bei Gegenwart von Glasperlen zu lösen, von ungelösten Anteilen durch Zentrifugieren zu trennen und den Rückstand so lange in der gleichen Weise zu behandeln, als noch Anteile in Lösung gehen, was schließlich zur vollständigen Lösung des Reaktionsproduktes führt. Nach dem Filtrieren der Lösung durch mit Asbest belegte mehrere Lagen gehärteten Filtrierpapieres unter Druck wird die Methylcellulose durch reichlichen Zusatz von Äther-Petroläther bei genügend langem Stehen vollständig gefällt, mit Äther gewaschen und schließlich vorsichtig an der Luft getrocknet. Nach dieser Behandlung erfolgt die Aufnahme durch Wasser ohne Schwierigkeit. Sie wird wie früher angegeben ausgeführt, wobei sich gegebenenfalls längeres Schütteln mit Wasser bei Gegenwart von zerstoßenem Eis empfiehlt. Geht man von umgefällter Cellulose aus, z. B. von Kupferseide, Viscoseseide oder Cellulose A, so ist die Behandlung vor der Aufnahme in Wasser nicht erforderlich.

Vor der Krystallisation der Präparate wird eine weitere Umfällung aus Benzol mit Petroläther wie früher angegeben durchgeführt, der man, falls die Krystallisation nicht in der angegebenen Weise verläuft, noch eine Umfällung aus 5-proc. Eisessiglösungen mit Äther-Petroläther zur möglichst weitgehenden Auflockerung des Materials folgen läßt.

[1]) A. **442**, 54 (1925); **450**, 35 (1926).

Digitized by Google

Hierbei ist darauf zu achten, daß vor dem Trocknen dieser Präparate der Eisessig vollständig mit Äther herausgewaschen wird.

Krystallisation. Wir ergänzen unsere früheren Angaben durch die Beschreibung eines Krystallisationsversuches, bei dem durch wiederholtes Umkrystallisieren die Einheitlichkeit der Substanz noch einmal besonders durch den Drehwert in Benzol geprüft wurde. Für die Krystallisation von Trimethylcellulose in größeren Mengen empfiehlt sich folgende Arbeitsweise: 2—5-proc. Lösungen der durch Umfällung vorbereiteten Trimethylcellulose in Benzol-Alkohol (1 : 1) werden langsam bei 30° konzentriert. Das geschieht zweckmäßig mit Hilfe der Anordnung in Fig. 6, wobei das Lösungsmittel durch Heberwirkung und Nachsaugen trockner Luft zur Verdampfung kommt. Tritt die Krystallisation bei einer gewissen Konsistenz der Lösung ein, so werden die Ansätze in einem abgeschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur sich selbst überlassen. Für Fraktionierungsversuche haben wir die Krystallisation nur einen gewissen Umfang erreichen lassen, den Krystallbrei dann mit wenig Benzol-Alkohol versetzt, wobei das Mischungsverhältnis beider Komponenten des Lösungsmittels so gewählt wurde, daß dieses auf die Mutterlauge nicht fällend wirkte, sondern eher Neigung zeigte, die abgeschiedene Krystallmasse zu lösen. Das war bei dem Verhältnis 4,5 Tle. Benzol : 1 Tl. Alkohol der Fall. Nach dem Durchreiben mit diesem Gemisch wurde schnell abzentrifugiert. Der Krystallisationsvorgang wurde mit der Krystallmasse wiederholt durchgeführt, wobei jedesmal eine reichliche Materialmenge in der Mutterlauge blieb. Der Drehwert in Benzol eines so dreimal umkrystallisierten Präparates ist vergleichend mit denen der vorangehenden Fraktionen, der Mutterlaugenrückstände und des Ausgangsmaterials nachfolgend zusammengestellt. Es wurden zwei Versuche mit verschiedenen Präparaten durchgeführt:

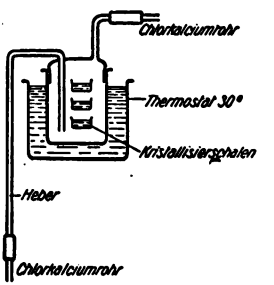


Fig. 6.

Digitized by Google

Präparat I	g	$[\alpha]_D^{20}$ (Benzol)	Präparat II	g	$[\alpha]_D^{20}$ (Benzol)
Vor der Fraktionierung	5	−18,52	Vor der Fraktionierung	5	−18,33
Nach 1maliger Umkrystallis. . .	4,1	−18,29	Nach 1maliger Umkrystallis. .	4	−18,46
Mutterlaugenrückstand . . .	0,9	−17,80	Mutterlaugenrückstand . . .	1	−18,25
Nach 2maliger Umkrystallis. . .	1,6	−18,36	Nach 2maliger Umkrystallis. .	3	−18,31
Mutterlaugenrückstand . . .	2,5	—	Mutterlaugenrückstand . . .	1	—
Nach 3maliger Umkrystallis. . .	1,2	−18,37	Nach 3maliger Umkrystallis. .	2,4	−18,16
Mutterlaugenrückstand . . .	0,4	—	Mutterlaugenrückstand . . .	0,6	—

Aus diesen Feststellungen dürfte wohl zur Genüge hervorgehen, daß die krystallisierende Trimethylcellulose tatsächlich ein chemisch einheitlicher Körper ist.

Die mit den Freudenbergschen methylierten Fasern angestellten Lösungsversuche sind bereits oben genügend ausführlich mitgeteilt.

Über krystallisierte Triäthylcellulose. II;

von *Kurt Hess* und *Alexander Müller.*

(XXXV. Mitteilung[1]) über Cellulose.)

(Mit 2 Figuren auf Tafel VI.)

In der I. Mitteilung[2]) über diesen Gegenstand haben wir festgestellt, daß sich Cellulose analog der Methylierung mit Äthylsulfat-Alkali zu Triäthylcellulose alkylieren läßt. Als Ausgangsmaterial dienten Cellulose A, Kupferseide und Viscoseseide. Die aus diesen Präparaten gewonnenen Triäthyläther wurden durch ihre Drehwerte in verschiedenen

[1]) XXXIV. Mitteilung vorangehend. [2]) A. 455, 205 (1927).

Digitized by Google

***Kurt Hess** und **Alexander Müller**,*

Über krystallisierte Triäthylcellulose; II.

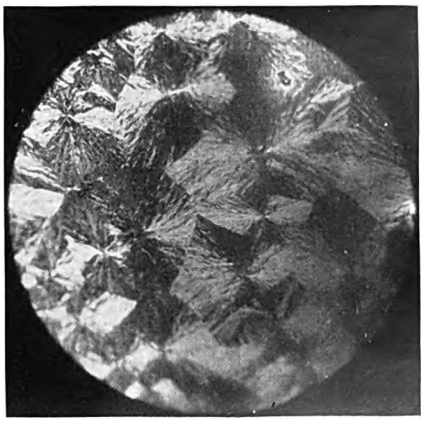


Fig. 1.
Triäthylcellulose aus Baumwolle, krystallisiert.

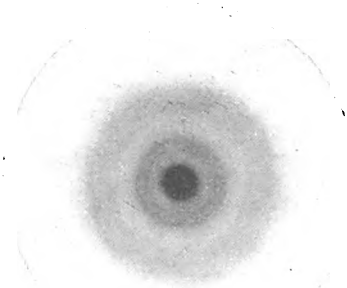


Fig. 2.
Triäthylcellulose nach Hess-Müller.
(Die Figur entspricht nicht natürlicher Größe.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Lösungsmitteln identifiziert. Es wurde ferner beobachtet, daß Triäthylcellulose aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallisiert erhalten werden kann. Im folgenden wird gezeigt, daß sich Baumwolle ebenfalls auf dem angegebenen Wege zu Triäthylcellulose äthylieren läßt, die in allen Eigenschaften mit den früher beschriebenen Präparaten übereinstimmt. Im besonderen krystallisiert diese Triäthylcellulose in ganz ähnlicher Weise wie es früher für die aus umgefällten Cellulosen dargestellten Präparate beobachtet wurde (vgl. Fig. 1 auf Tafel VI).

Aus Triäthylcellulose wurde durch hydrolytische Spaltung in einer Ausbeute von 94 Proc. d. Th. *Triäthyl-äthylglucosid* und daraus durch Verseifung die bereits früher von uns beschriebene gut krystallisierte *Triäthylglucose*[1]) erhalten, die aus Analogiegründen vermutlich eine 2,3,6-Triäthylglucose ist.

Das Röntgendiagramm von Triäthylcellulose[2]) unterscheidet sich typisch von dem der Trimethylcellulose (vgl. Fig. 2 auf Tafel VI und die Röntgendiagramme von Trimethylcellulose auf Tafel V der vorangehenden Abhandlung).

Interferenzring	Intensität	$\sin^2 \frac{\vartheta}{2}$
1	Mäßig stark	0,00536
2	Stark	0,00930
3	Schwach	0,0301

Ring 3 (gemessen von Mitte zu Mitte der Ringbreite) ist bei 44 mm Plattenabstand etwa 4 mm breit. Der Ring besteht wahrscheinlich aus mehreren Einzelinterferenzen. Das Diagramm eines durch langsame Abscheidung aus Benzol-Alkohol erhaltenen, gut durchkrystallisierten Präparates ließ eine Aufspaltung dieses Ringes in 3 Einzelringe erkennen. Auch in der Nähe des Durchstoßpunktes sowie an der Peripherie waren weitere Interferenzringe erkennbar. Wir werden später hierauf näher zurückkommen.

Versuche.

Äthylierung von Linters.

Die Linters wurden wie in der vorangehenden Abhandlung angegeben gereinigt. Für ihre Äthylierung haben

[1]) A. **445**, 118/119 (1925); Z. Ang. **34**, 453 (1921).

[2]) Die Röntgenaufnahmen wurden von Herrn Dr. C. Trogus ausgeführt. Wir behalten uns vor, den Vergleich des Röntgenbildes von Methyl- und Äthylcellulose durch Aufnahme von Faserdiagrammen sowie Drehkrystallaufnahmen zu vertiefen.

Digitized by Google

wir etwas andere Mengenverhältnisse benutzt als bei der der umgefällten Cellulosepräparate. Die Aufarbeitung erfolgte wie früher angegeben. Der Verlauf der Äthylierung ergibt sich aus folgender Tabelle; sie vollzieht sich träger als bei den früher benutzten Präparaten. Wir gingen von 46 g Linters aus, die möglichst weitgehend zerzupft waren.

Wasser ccm	NaOH g	Äthylsulfat ccm	Temperatur °C	Zeit	OC_2H_5[1]) %
400	30	—	—	—	—
—	—	70	50	2h	—
—	50	—	20	13′	—
—	—	25	50	1h	—
—	150	—	20	13′	—
—	—	65	55	2h	—
		1. Aufarbeitung			
350	200	160	55	6h	—
		2. Aufarbeitung			14,87
300	200	60	55	4h	—
		3. Aufarbeitung			24,37
300	200	90	55	4h	—
—	—	—	70	15′	—
		4. Aufarbeitung			29,51
500	350	100	55	4h	—
		5. Aufarbeitung			40,58
200	260	60	55	4h	—
		6. Aufarbeitung			48,11
100	230	60	55	4h	—
		7. Aufarbeitung			53,01
100	250	60	55	4h	—
		8. Aufarbeitung			53,1

Eine nochmalige Wiederholung der Äthylierung hatte keinen Einfluß mehr auf den Äthoxylgehalt. Das ausgewaschene Reaktionsprodukt war gelblich-grau verfärbt und besaß eine noch erkennbare Faserstruktur. Ausbeute: 68 g (93 Proc. d. Th.).

Reinigung von Triäthylcellulose. Zur Reindarstellung der Triäthylcellulose wurde wie bei den früheren Versuchen die

[1]) Theorie 54,87% OC_2H_5.

Digitized by Google

gesamte Menge in Eisessig (700 ccm) aufgenommen (mehrstündiges Schütteln auf der Maschine), wobei ein Teil in gequollenem Zustand zurückblieb. Von diesem wurde abzentrifugiert, die Lösung mit dem gleichen Volumen Methanol versetzt[1]) und unter kräftigem Turbinieren in dünnem Strahl in $1^1/_2$ Liter Wasser eingegeben. Der weiße, feinflockige Niederschlag wurde gründlich mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Zur Entfernung der letzten Spuren Essigsäure und geringer Verunreinigungen wurde dann 20 Stdn. auf der Maschine mit der 20fachen Gewichtsmenge Methanol geschüttelt und die Operation nach dem Zentrifugieren so lange wiederholt, bis ein völlig weißes, klare und farblose Lösungen gebendes Präparat hinterblieb. Ausbeute: 28 g.

0,1237 g Subst.: 0,2659 g CO_2, 0,0962 g H_2O. — 0,1338 g Subst.: 0,3818 g AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{12}H_{22}O_5$ (246,18)	Ber.	C 58,47	H 9,01	OC_2H_5	54,87
	Gef.	„ 58,62	„ 8,72	„	54,74

$[\alpha]_D^{20} = (100 \cdot 0{,}40) : (2 \cdot 0{,}8624 \cdot 0{,}8687) = +26{,}7^0$ (Benzol).

$[\alpha]_D^{20} = (100 \cdot 0{,}27) : (2 \cdot 0{,}2896 \cdot 0{,}9881) = +49{,}4^0$ (Pyridin).

$[\alpha]_D^{20} = (100 \cdot 0{,}32) : (2 \cdot 0{,}4436 \cdot 1{,}490) = +24{,}2^0$ (Chloroform).

$[\alpha]_D^{20} = (100 \cdot 0{,}195) : (2 \cdot 0{,}7900 \cdot 1{,}052) = +11{,}7^0$ (Eisessig).

Die Substanz erweicht im Schmelzpunktsrohr bei 240° und ist bei 260° vollständig geschmolzen; dabei zersetzt sie sich langsam. Das Verhalten gegen Lösungsmittel stimmt mit dem der früheren Präparate überein. Auch dieses Präparat ist in Wasser praktisch unlöslich.

Die vereinigten Lösungen in Methanol hinterließen nach dem Eindunsten 8 g Substanz, die mit Wasser gründlich durchgewaschen und mit Methanol behandelt noch 7 g darin unlösliche reine Triäthylcellulose ergab: $[\alpha]_D^{20} = +24{,}2^0$ (Chloroform); $[\alpha]_D^{20} = +26{,}7^0$ (Benzol).

Der in Eisessig nur quellbare abzentrifugierte Anteil des obigen Äthylierungsproduktes wurde mit Eisessig, Alkohol

[1]) Zur völligen Klärung der so erhaltenen Lösung wurde unter Umständen bei 1—2 Atmosphärenüberdruck durch ein Schottsches Glasfrittenfilter filtriert, das mit einer 0,5 cm hohen Schicht von reiner Kieselgur bedeckt war.

Digitized by Google

und Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 15 g; 50,09 Proc. OC_2H_5. Bei nochmaliger Behandlung mit Diäthylsulfat-Alkali erzielten wir keine Erhöhung des Äthoxylgehaltes. Indessen ließen sich jetzt nach 6stündigem Schütteln mit der 40fachen Menge Eisessig 33 Proc. der Substanz in Lösung bringen, die, wie oben aufgearbeitet, reine Triäthylcellulose lieferte (54,61 Proc. OC_2H_5). Der unlösliche Rückstand hatte nach dem Waschen mit Eisessig, Methanol und Wasser einen Äthoxylgehalt von 42,63 Proc. Dieses Präparat ist rein weiß und besteht aus kleinen, feinen Fäserchen. Es ließ sich weiter äthylieren. Je 3 g des Präparates wurden mit 10 ccm Wasser und 25 g Natriumhydroxyd 3 Stunden bei 75° verrührt und im Verlauf von weiteren 3 Stunden mit 8 ccm Diäthylsulfat bei 75—80° in der üblichen Weise behandelt. Das erhaltene Reaktionsprodukt (2,7 g) ging beim Schütteln mit Eisessig mit 82 Proc. in Lösung. Das daraus wie oben abgeschiedene und gereinigte Produkt war Triäthylcellulose. ($[\alpha]_D^{20} = +26{,}2^0$ in Benzol) mit einem Äthoxylgehalt von 54,49 Proc. Die Gesamtausbeute an reiner Triäthylcellulose war 49 g, d. i. rund 70 Proc. d. Th. Wir bezweifeln nicht, daß sich bei noch sorgfältigerer Aufarbeitung aller Mutterlaugen die Ausbeute noch erhöhen läßt.

Die größere Schwierigkeit der Äthylierung von Baumwolle gegenüber der von Kunstfasern kann auf die in der vorangehenden Abhandlung dargelegten Verhältnisse zurückgeführt werden. Aus den Erscheinungen bei der Äthylierung geht hervor, daß tiefer gelegene Schichten der Faser zunächst offenbar nur unvollkommen reagieren und sich erst nach Ablösung der durchreagierten Anteile und Auflockerung weiter äthylieren lassen.

Krystallisation. Die gewonnenen Präparate krystallisieren am besten aus 0,2—0,5-proc. Lösungen in Benzol-Alkohol (2 : 1).[1]) Läßt man diese Lösungen in Petrischalen in vor Luftfeuchtigkeit geschützten Gefäßen langsam eindunsten, so scheidet sich die Äthylcellulose an den Wandungen des Gefäßes in strahlenförmig angeordneten, sehr feinen Nädelchen

[1]) Das Verhältnis ist genau einzuhalten.

Digitized by Google

ab (vgl. Fig. 1), die stark doppelbrechend sind. Das mikroskopische Bild der Abscheidung gleicht vollkommen dem der aus präzipitierter Cellulose dargestellten Triäthylcellulose. Die Kryställchen sind indessen für eine exakte krystallographische Bestimmung zu klein.

Spaltung von Triäthylcellulose zu Triäthylglucose.

3,5 g Triäthylcellulose wurden mit 60 ccm 1-proc. äthylalkoholischer Salzsäure 70 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Abfiltrieren eines Rückstandes von nur 0,02 g wurde die klare hellgelbe Lösung mit 0,1 g Bariumcarbonat neutralisiert, kurz auf dem Wasserbad erwärmt, filtriert und eingedunstet. Nach Aufnahme in 50 ccm Äther und Abfiltrieren vom Bariumchlorid ergaben sich 3,7 g Ätherrückstand, von denen 3,2 g bei der Destillation als farbloses, leicht bewegliches Öl vom Siedep.$_{0,2\ mm}$ 120—123° gefaßt wurden, d. i. 94 Proc. d. Th.

$[\alpha]_D^{18} = (100 \cdot 0{,}87) : (1 \cdot 1{,}373) = +\ 63{,}37°$ (Wasser).

0,1034 g Subst.: 0,2189 g CO_2, 0,0904 g H_2O. — 0,0304 g Subst.: 0,0978 g AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{14}H_{28}O_6$ (292,22)	Ber. C 57,50	H 9,65	OC_2H_5	61,65
	Gef. „ 57,56	„ 9,79	„	61,71

Die Substanz ist ein farbloser, stark lichtbrechender Sirup, löslich in Wasser und in den meisten organischen Lösungsmitteln.

Die Verseifung des Äthylglucosides wurde wie früher[1]) durchgeführt und ergab Triäthylglucose, die nach einmaligem Umlösen aus Toluol die früher angegebenen Eigenschaften hatte.

[1]) A. **445**, 118 (1925).

Digitized by Google

Über Anhydride der 2,3,6-Trimethylglucose;

von *Kurt Hess* und *Fritz Micheel*.

(IV. Mitteilung[1]) zur Kenntnis von O-Brücken in Zuckern).

Die Erweiterung unserer Kenntnis über das Verhalten der micellar löslichen Kohlenhydrate und ihrer Derivate gegen Lösungsmittel, die wir zahlreichen Arbeiten der letzten Jahre verdanken, gibt uns Veranlassung, nach synthetisch zugänglichen, einfachen Zuckeranhydriden zu fahnden, die in ihren Eigenschaften den natürlichen micellarlöslichen Kohlenhydraten nahestehen. Es wurde über die Möglichkeit berichtet[1]), nach der man von 2,3,6-Trimethylglucose aus, zu einem Gemisch zweier Anhydride kommen kann, von denen eines in seinen Eigenschaften der Trimethylcellulose hätte nahestehen müssen, wenn die Folgerungen aus dem Verhalten dieses Celluloseabkömmlings gegen Lösungsmittel und bei der Hydrolyse zu Recht bestehen.

Das eine der durch Behandeln von I[2]) mit warmer Barytlauge entstehende Anhydrid ist bereits durch 1-proc. methyl-

[1]) III. Mitteilung, Fritz Micheel und Kurt Hess, B. 60, 1898 (1927); einige Druckfehler seien berichtigt, die aus dem Zusammenhang ohne weiteres hervorgehen: S. 1900, 7. Zeile statt „etwa 75% von I und 25% von II" lies „etwa 75% von II und 25% von I"; S. 1904, 13. Zeile statt „(Wasser)" lies „(Chloroform)"; S. 1904, 24. Zeile statt „$C_6H_8O_2(CH_3)_3OH$" lies „$C_6H_8O_2(OCH_3)_3 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$".

Schließlich holen wir die in Aussicht gestellten Analysen der kristallisierten 2,3,6-Trimethyl-1,4-diacetyl-β-glucose nach:

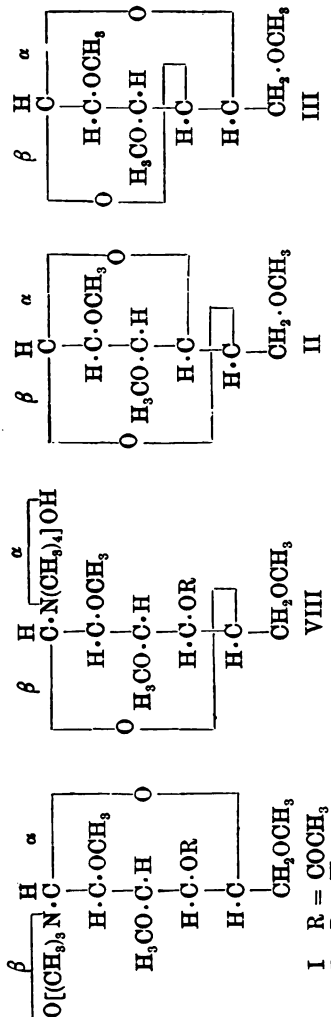
0,1195 g Subst.: 0,2610 g AgJ (Zeiselbest.). — 0,1414 g Subst. verbrauchten 15,85 ccm $^n/_{20}$ Barytlauge ($f = 0{,}05835$).

$C_{13}H_{22}O_8$ (306,18)	Ber.	OCH_3	30,40	CH_3COOH	39,21
	Gef.	„	30,74	„	39,26

[2]) Zur Erleichterung der Lektüre dieser Abhandlung vermeiden wir möglichst die unübersichtlichen, langen, systematischen Bezeichnungen der Substanzen und stellen die Konstitutionsformeln mit entsprechendem Zahlenhinweis im Text auf S. 101 zusammen. Die sterische Anordnung an C_1-Atom wird mit den nötigen Vorbehalten gegeben (vgl. dazu besonders S. 107/108).

Digitized by Google

alkoholische Salzsäure bei Raumtemperatur zu 2,3,6-Trimethylglucose aufspaltbar, während das andere dabei beständig bleibt und erst unter energischeren Bedingungen in diesen Methylzucker übergeht. Die Theorie sieht zwei isomere Anhydride (II und III) mit Sauerstoffbrücken von C_1



Digitized by Google

nach C_4 und C_5 vor, für die bei der Hydrolyse die Bildung dieses Methylzuckers zu erwarten ist. Wir haben daher den beiden synthetischen Anhydriden die Konstitution II und III zugewiesen. Da keines der beiden Anhydride die typischen Eigenschaften der Trimethylcellulose zeigte, blieb keine einigermaßen verständliche Anordnung für Trimethylcellulose übrig, wenn für diese die Molekulargröße eines Trimethylglucosans, das zu 2,3,6-Trimethylglucose hydrolysierbar ist, angenommen wird. Auf eine Anregung der Herren Freudenberg und Braun[1]), die wir dankbar begrüßen, haben wir die Konstitutionen der beiden synthetischen Anhydride erneut nachgeprüft. Diese Nachprüfung hat vorläufig ergeben, daß in unserem Anhydridgemisch nur eines der beiden Anhydride II und III vorliegt und daß das andere synthetische Anhydrid eine andere Konstitution hat.

Auch wir hatten bereits an die naheliegende Möglichkeit gedacht, daß bei der Spaltung von I ungesättigte Anhydride der Formen IV und V nach Art des Hofmannschen Abbaus durch erschöpfende Methylierung hervorgehen könnten. Nachdem sich aber herausgestellt hatte, daß das Anhydridgemisch durch Hydrolyse praktisch vollkommen zur Rückbildung von 2,3,6-Trimethylglucose befähigt ist und dies für Formen IV und V nicht zu erwarten war, so hatten wir diese Möglichkeit zurückgestellt.[2])

K. Freudenberg und E. Braun haben das Anhydridpräparat nach unserer Vorschrift darzustellen versucht, sie sind offenbar zu anderen Präparaten gekommen, wie aus dem Vergleich ihrer Angaben mit unseren hervorgeht. Wir führen die Versuchsergebnisse von 5 Versuchen an, von denen die beiden letzten mit reichlichen Materialmengen durchgeführt worden waren.[3])

---

[1]) A. **460**, 292 (1928).

[2]) Die Diskussion dieser Möglichkeit war in unsere Abhandlung nicht aufgenommen worden.

[3]) Wir haben die Versuche unabhängig von uns auch noch einmal durch Herrn Dr. Friese wiederholen lassen, der, ohne in der Darstellung der Präparate eine besondere Übung zu besitzen, ohne Schwierigkeit unsere früheren Angaben bestätigen konnte.

Digitized by Google

Quartäres Ammoniumsalz von I in g	Ausbeute in g	Ausbeute % d. Th.	Siedep.	Druck	$[\alpha]_D^{20}$ (Chloroform)
3,7	0,7	32	107—110°	etwa 0,2 mm	+ 80,7°
3,5	1,0	48	109—111°	etwa 0,2 mm	+ 74,5°
5,0	1,8	59,6	108—111°	0,2 mm	+ 73,3°
14,8	4,2	47,3	118—120°	0,5 mm	+ 84,3°
16,2	6,0	62	107—108°	0,07 mm	+ 70,1°

Unsere zwischen 70 und 84° schwankenden Drehwerte sind offenbar auf ein von den Präparaten schwankendes Mengenverhältnis der Komponenten zurückzuführen. Die Ausbeute von etwa 60 Proc. d. Th. ist nur gewährleistet, wenn die Extraktion der wasserlöslichen Anhydride mit Chloroform erschöpfend durchgeführt wird. Freudenberg und Braun geben demgegenüber an, bei der Reaktion „in sehr viel geringerer Ausbeute" ein Produkt erhalten zu haben, das bei einem Druck von 1 mm bei 80—86°, also ganz erheblich tiefer als unsere Präparate siedete und Drehwerte von + 23° bzw. + 50° zeigte. Danach sollte man annehmen, daß Freudenberg und Braun entweder andere Substanzen als wir in der Hand gehabt haben oder unsere mit anderen Körpern vermengt, die Siedepunkt und Drehwert in der angegebenen Richtung beeinflussen. Indessen geben die Autoren für ihr Präparat eine Reaktionsfähigkeit gegen Pyridin-Essigsäureanhydrid an, die wir auch für unsere Präparate feststellen konnten. Der Verbrauch dieses Reagens durch die in Frage stehenden Präparate konnte zweierlei Ursache haben. Entweder lag, worauf Freudenberg und Braun schon hingewiesen haben, eine hydroxylhaltige Substanz vor, die durch das Reagens acetyliert wird, oder es war durch Pyridin-Essigsäureanhydrid Aufspaltung zu hydroxyl- bzw. acetylhaltigen Substanzen eingetreten, was bei der nachgewiesenen leichten Aufspaltung unseres labilen Anhydrides nicht ohne weiteres auszuschließen ist.

Die durch Pyridin-Essigsäureanhydrid nach Verley und Bölsing[1]) aufgenommene Menge Essigsäure entsprach nur

[1]) B. 34, 3354 (1901).

Digitized by Google

einem Bruchteil des für 1 Acetylgruppe berechneten Betrages. Da das Präparat nach der Acetylierung Fehlingsche Lösung ebenso wie vor der Acetylierung *nicht* reduziert, so kann angenommen werden, daß durch dieses Reagens nicht erst acetylierbare Gruppen gebildet werden, sondern daß sie a priori in einer der Komponenten unseres Gemisches vorliegen. Ist das der Fall, so kann dem labilen Anhydrid entgegen unserer früheren Auffassung und in Übereinstimmung mit der Vermutung von Freudenberg und Braun nicht mehr Form III zukommen, sondern eine der OH-Gruppen enthaltenden ungesättigten Formen IV oder V, wahrscheinlich aber IV (vgl. dazu unten). Das wird durch das Verhalten gegen Brom bestätigt, das sowohl vor wie nach der Einwirkung von Pyridin-Essigsäureanhydrid verbraucht wird.

Da das acetylierte ungesättigte Anhydrid von Wasser wesentlich schwerer aufgenommen wird, als das nicht acetylierbare Anhydrid, so ist zu hoffen, daß sich auf diesem Wege beide Komponenten isolieren lassen. Bisher haben wir nur das ungesättigte Anhydrid in reinem bzw. stark angereichertem Zustand abgetrennt. Die gewonnene ungesättigte Substanz steht wahrscheinlich in einer unmittelbaren Beziehung zum Glucal. Auch diese Beziehung soll näher geprüft werden.

Nachdem nunmehr das synthetische labile Anhydrid nicht mehr als eines von den beiden Anhydriden III und IV aufgefaßt werden kann, ist nur eines von diesen synthetisiert, auf das vorläufig der Vergleich mit Trimethylcellulose beschränkt werden muß. Freudenberg und Braun halten das am Modell gespannt erscheinende Anhydrid III[1]) wegen der Spannungsverhältnisse für „unmöglich" und sprechen einem synthetisch gewinnbaren Anhydrid ohne weiteres die Konstitution II zu. Wir können den Autoren in dieser entschiedenen Ablehnung einer Existenzmöglichkeit von III nicht ohne weiteres folgen. Über die Spannung von O-haltigen Kohlenstoffringen ist wesentlich weniger bekannt als über die Spannung in carbocyclischen Verbindungen. Die

[1]) Freudenberg und Braun geben versehentlich an, II sei die gespannte, III die ungespannte Form. Tatsächlich ist das Umgekehrte der Fall, wie man sich am Modell leicht überzeugen kann.

Digitized by Google

vorhandenen Erfahrungen genügen nicht, um auf Grund der Spannungsverhältnisse am Modell dem Anhydrid III ohne weiteres die Existenzfähigkeit abzusprechen. Wie wenig noch in der Zuckerchemie über den Zusammenhang zwischen Ringgliederzahl und Ringbeständigkeit bekannt ist, geht aus der Tatsache hervor, daß bei den Zuckern der 1,5-Ring, also ein 6atomiger Ring, der stabilere ist, während bei den Lactonen der Zuckermonocarbonsäuren durchweg die Bildung von 1,4-Ringen bevorzugt ist. An Hand der Spannungstheorie läßt sich eine Erklärung hierfür nicht geben. Ferner sind Betrachtungen am Sauerstoffring insofern erschwert, als die Größe des zwischen den beiden Sauerstoffvalenzen vorhandenen Winkels nicht genau bekannt ist.[1]) Im besonderen kann daher nach unserer Auffassung die Möglichkeit, daß die Trimethylcellulose die andere, bisher synthetisch nicht zugängliche Form ist, noch nicht als ausgeschlossen gelten.[2])

Wir haben weitere Versuche über die Neigung von 2,3,6-Trimethylglucose zur Anhydridbildung angestellt. Wenn diese Versuche auch noch nichts Wesentliches zur weiteren Klärung dieser Frage beitragen, so seien sie in diesem Zusammenhang mitgeteilt, weil wir dabei auf Substanzen gestoßen sind, die in ihrem abweichenden Verhalten bei Anhydrisierungsversuchen gegenüber den früher beschriebenen Interesse beanspruchen. Während wir früher von Derivaten der 2,3,6-Trimethylglucose mit **1,5**-Ring ausgingen, haben wir jetzt entsprechende Derivate der 2,3,6-Trimethylglucose mit **1,4**-Ring dargestellt und zu anhydrisieren versucht. 2,3,6-Trimethylglucose ⟨1,5⟩ wurde in das nicht krystallisierende α,β-Gemisch des 2,3,6-Trimethyl-methylglucosids ⟨1,4⟩ übergeführt.[3]) Die freie OH-Gruppe am Kohlenstoffatom 5 wurde mit Benzoylchlorid-Pyridin benzoyliert, wodurch die Krystallisationsfähigkeit der daraus hervorgehenden Verbindungen im Gegensatz zu der der entsprechenden Acetylverbindungen

---

[1]) Eucken [Z. El. Ch. **26**, 381 (1920)] berechnet den Winkel zwischen den Valenzen des Sauerstoffs zu 110°.

[2]) Vgl. dazu die Diskussionsbemerkung von K. Hess, ref. bei Freudenberg u. Braun, A. **460**, 291, Anm. 2 (1928).

[3]) H. H. Schlubach u. H. v. Bomhard, B. **59**, 845 (1926).

Digitized by Google

stark erhöht wird.[1]) Das so gewonnene, nicht krystallisierende 2,3,6-Trimethyl-5-benzoyl-methylglucosid ⟨1,4⟩ (Gemisch aus α- und β-Form) wurde durch Chlorwasserstoff in die gut krystallisierende 2,3,6-Trimethyl-5-benzoyl-1-chlorglucose übergeführt, die durch wasserfreies Trimethylamin zu dem ebenfalls gut krystallisierenden Ammoniumsalz VI (bzw. VII) umgesetzt wurde. Im Hinblick auf die leichte, durch Alkali sich vollziehende Abspaltung von Trimethylamin und Essigsäure aus I (bzw. VIII) und Bildung des oben erörterten Anhydridgemisches wurde nun erwartet, daß sich auch eine ähnliche Reaktion an der neuen isomeren Base vollziehen würde. Auffallenderweise ist das *nicht* der Fall. Bei der Behandlung des quartären Salzes mit Alkalien verschiedener Konzentration und bei verschiedenen Temperaturen wurde lediglich nur die Benzoylgruppe verseift und die freie Base, das gut krystallisierende [2,3,6-Trimethyl-glucosido]-trimethylammoniumhydroxyd gebildet.[2]) Bei sehr energischer Behandlung der Ammoniumbase haben wir nur Zersetzung zu furfurolartigen Substanzen beobachtet.

Die freie Ammoniumbase, die auch ein schön krystallisiertes Chlorid liefert, läßt sich durch Benzoylchlorid-Pyridin wieder in das benzoylierte Ausgangsmaterial zurückverwandeln. Die Identifizierung erfolgte durch den Vergleich einer vorzüglich krystallisierenden Molekülverbindung mit Pyridinchlorhydrat. Daraus geht hervor, daß bei der Behandlung mit Alkalien keine Ringverschiebung oder eine tiefergehende Veränderung stattgefunden hat, durch die vielleicht das Ausbleiben der Anhydridbildung hätte erklärt werden können.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß auch der Versuch, durch Erhitzen der quartären Base im Hochvakuum eine Anhydrisierung zu erzielen, negativ verlief. Bei 180°

[1]) Möglicherweise schützt die Benzoylierung bei der Umsetzung durch Salzsäure zur Chlorglucose auch vor einer Ringverschiebung von C_4 nach C_5. Wir haben dies aber noch nicht näher geprüft. Wir sind mit der Einführung von Benzoyl statt Acetyl in die früher beschriebenen Derivate beschäftigt.

[2]) Daß für dieses gegensätzliche Verhalten nicht etwa die Benzoylgruppe verantwortlich ist, wurde durch einen besonderen Versuch ausgeschlossen (vgl. Versuchsteil, S. 114).

Digitized by Google

wurde neben einer geringen Menge von einem dunkelbraunen Destillat ein teeriger Rückstand von fast unverändertem Stickstoffgehalt erhalten. Es entsteht also auch nicht ein Anhydrid der Form V. Die Unfähigkeit von VI (bzw. VII) zur Bildung von V macht es sehr wahrscheinlich, daß das ungesättigte Anhydrid aus I (bzw. VIII) Konstitution IV hat, daß also bei der Abspaltung von Trimethylamin in Essigsäure keine Ringverschiebung stattgefunden hat.

Die völlige Unfähigkeit der Ammoniumbase zur Anhydridbildung erinnert an die früher beschriebene Base (bzw. deren gut krystallisiertes Chlorid, als Substanz A unten bezeichnet) von der Zusammensetzung eines Trimethyl-glucosidoammoniumhydroxyds, die wir bei der Anhydridbildung aus I als Nebenprodukt erhalten haben, und die ebenfalls nicht zu Anhydridbildung neigt. Beide Substanzen sind aber, in Form der acetylfreien salzsauren Salze verglichen, verschieden:

[2,3,6-Trimethylglucosido-⟨1,4⟩]-trimethylammoniumchlorid	Substanz A
$[\alpha]_D^{17} = -68{,}4°$ (Wasser) Schmelzp. 165°	$[\alpha]_D^{16} = -11{,}2°$ (Wasser) Schmelzp. 180°—181°

Nachdem aus der vorangehenden Untersuchung hervorgeht, daß auf dem eingeschlagenen Weg der Anhydrisierung von 2,3,6-Trimethylglucose Bildung nur eines der Anhydride II oder III hervorgeht, kann man annehmen, daß sich nur das Anhydrid bildet, dessen Ringe am Modell ungespannt erscheinen. Das ist das Anhydrid mit dem 6-Ring in β- und dem 5-Ring in α-Stellung (II).

Machen wir die Voraussetzung, daß Neigung zur Bildung dieses Anhydrides nur die Ammoniumzucker zeigen, die eine für die Ringschlußbildung günstige Konfiguration an C_1 haben, d. h. bei 1,4-Ring die Ammoniumgruppe in β-Stellung, bei 1,5-Ring in α-Stellung, so könnte man das Verhalten der von uns hergestellten Basen bei den Ringschlußversuchen in folgender Weise deuten: Die oben beschriebene Ammoniumbase der 2,3,6-Trimethylglucose ⟨1,4⟩ ist eine α-Form (VII), sie könnte ohne Umlagerung nur das am Modell gespannt erscheinende Anhydrid geben, sie läßt sich nicht anhydri-

Digitized by Google

sieren. Die früher beschriebene anhydrisierbare Ammoniumbase der 2,3,6-Trimethylglucose ⟨1,5⟩ ist ebenfalls eine α-Form (VIII), sie könnte ohne Umlagerung nur das ungespannte Anhydrid ergeben, sie läßt sich dementsprechend anhydrisieren. Die früher beschriebene isomere, nicht anhydrisierbare Base[1]) ist eine β-Form mit 1,5-Ring (Ia), sie kann sich ohne Umlagerung nicht zu dem ungespannten Anhydrid anhydrisieren. Wir sehen, daß sich bei obiger Voraussetzung das Verhalten der aufgefundenen Basen bei den Anhydrisierungsversuchen zwanglos erklären läßt.

Indessen muß es zweifelhaft bleiben, ob die Basen tatsächlich die angenommenen Konfigurationen an C_1-Atom haben. Berücksichtigt man z. B. den hohen positiven Drehwert (+ 146,9° in Chloroform) der 2,3,6-Trimethyl-1-chlor-4-acetylglucose ⟨1,5⟩, so sollte diese Verbindung als α-Form gedeutet werden. Die daraus hervorgehende Ammoniumbase dreht negativ (— 3,6° in Chloroform), so daß man für sie die β-Form anzuehmen hätte[2]), in Übereinstimmung mit der allgemein gültigen Regel, daß bei Austausch des Halogens in Acetohalogenzuckern Waldensche Umkehr erfolgt. Eine hierauf begründete Zuteilung der β-Form für die Ammoniumbasen steht in Widerspruch mit den voranstehenden Folgerungen aus den Anhydrisierungsversuchen, so daß wir vorläufig die Frage über α- oder β-Form der Ammoniumverbindungen noch offen lassen müssen.

Versuche.

Die für die Versuche erforderliche 2,3,6-Trimethylglucose wurde durch Spaltung technischer Methylcellulose (36—38-proc. OCH_3, Trimethylcellulose hat 45,6 Proc.) mit 1-proc. äthylalkoholischer Salzsäure[3]) durch 3tägiges Erhitzen

[1]) Die Base ist inzwischen auch von K. Freudenberg u. E. Braun erhalten worden. A. **460**, 303 (1928).

[2]) Vgl. dazu Micheel u. Hess, B. **60**, 1901 (1927).

[3]) Da beim Arbeiten mit methylalkoholischer Salzsäure infolge der hohen Tensionen des sich bildenden Chlormethyls und Dimethyläthers die Bomben häufig platzten, wurde statt Methylalkohol Äthylalkohol verwendet. Die Bomben sprangen dann sehr selten.

Digitized by Google

im Bombenrohr auf 100° erhalten. Zur Abtrennung der niedriger methylierten Glucoside wurde der nach dem Neutralisieren der Reaktionslösung mit Bariumcarbonat und Eindunsten im Vakuum erhaltene Rückstand mit Äther aufgenommen, vom Unlöslichen abgegossen, die ätherische Lösung eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Nur der bei etwa 0,5 mm unterhalb von 135° siedende Anteil wird mit wäßriger Salzsäure hydrolysiert und die entstandene Trimethylglucose von nicht krystallisierenden Anteilen durch Umkrystallisieren aus Äther entfernt.

Will man das lästige Arbeiten mit Bombenrohren vermeiden, so empfiehlt sich folgendes Verfahren: 100 g der technischen Methylcellulose werden mit 1 Liter Methanol und 25 g konz. Schwefelsäure 3—4 Tage am Rückflußkühler gekocht, wobei bis auf einen geringen Rückstand Lösung eintritt. Die Schwefelsäure geht dabei zum Teil in Methylschwefelsäure über (als Bariumsalz nachgewiesen), zum Teil bildet sie Schwefelsäureester der Methylzucker. Zur Verseifung dieser wird nach dem Neutralisieren ein Überschuß von Natriumhydroxyd zugegeben und über Nacht stehen gelassen. Nach dem Neutralisieren mit Kohlensäure wird im Vakuum eingedampft und wie oben weitergearbeitet. Dabei erhält man zwar eine wesentlich schlechtere Ausbeute an Trimethylglucose als bei der anderen Arbeitsweise, aber das bei der Hydrolyse erhaltene Rohprodukt ist bereits nach einmaligem Umkrystallisieren rein.

Untersuchung des Anhydrisierungsproduktes aus [2,3,6-Trimethyl-glucosido-⟨1,5⟩]-trimethylammoniumhydroxyd.

(Bearbeitet von H. Friese.)

Das untersuchte Anhydridgemisch wurde nach der früheren Vorschrift dargestellt und zeigte folgende Eigenschaften:

$[\alpha]_D^{19} = (0{,}96 \cdot 100) : (1 \cdot 1{,}360) = +\ 70{,}6°$ (Chloroform). Siedepunkt$_{0{,}2}$ 111—113°.

Eine quantitativ durchgeführte Bestimmung des Reduktionswertes (Allihn) war negativ.

Digitized by Google

Acetylgruppenbestimmung nach A. Verley und F. Bölsing[1]):

1,0547 g verbrauchten dabei 0,192 g Essigsäure. Es bleibt zweifelhaft, ob dabei die Acetylierung vollständig war. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes war der Reduktionswert praktisch Null: 0,2312 g Subst. ergaben 0,0001 g Cu.[2])

Zur Gewinnung des Acetylierungsproduktes wurden 1,5 g des Anhydridgemisches mit 8 ccm Pyridin und 6 ccm Essigsäureanhydrid 24 Stunden geschüttelt, im Vakuum eingedunstet, mit Chloroform aufgenommen und wie üblich aufgearbeitet. Das nach dem Abdunsten der Chloroformlösung zurückbleibende Öl wurde mit wenig Wasser durchgeschüttelt, wobei nur ein Teil vom Wasser aufgenommen wurde. Der wasserunlösliche Teil wurde durch vorsichtiges Überschichten mit Äther abgetrennt. Das nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers hinterbleibende Öl reduzierte Fehlingsche Lösung nicht, entfärbte Brom und zeigte folgende Daten:

$[\alpha]_D^{18} = (0{,}66 \cdot 100) : (1 \cdot 1{,}454) = +45{,}5^\circ$ (Chloroform).

0,1094 g Subst.: 7,95 ccm $^n/_{20}$ $BaOH_2$, $f = 0{,}05835$ (Acetylbestimmung nach Hess-Weltzien). — 0,1588 g Subst.: 0,4558 g AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{11}H_{18}O_6$ (246,14) Ber. 25,21 Proc. Essigsäure; 37,81 Proc. OCH_3
Gef. 25,45 Proc. „ 37,92 Proc. „

Ringschlußversuche mit Derivaten der 2,3,6-Trimethylglucose⟨1,4⟩ (bearbeitet von F. Micheel).

2,3,6-Trimethyl-methylglucosid⟨1,4⟩.

Das Glucosid wurde aus 2,3,6-Trimethylglucose nach dem bekannten Verfahren[3]) dargestellt und durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Die Präparate hatten eine spezifische Drehung von -30 bis $-40{,}5^\circ$ in Methanol; es handelt sich um ein Gemisch der α- und β-Glucoside.

2,3,6-Trimethyl-5-benzoyl-methylglucosid ⟨1,4⟩.

16,2 g Trimethyl-methylglucosid⟨1,4⟩ wurden mit 12 g Benzoylchlorid und 7,2 g Pyridin in 6 ccm alkoholfreiem

[1]) B. **34**, 3354 (1901).

[2]) Zum Vergleich wurde der Reduktionswert von 2,3,6-Trimethylglucose festgestellt: 0,2611 g Subst. gaben nach Allihn 0,0543 g Kupfer, die 0,0281 g Glucose entsprechen, so daß der Reduktionswert der Trimethylglucose 10,75 Proc. von dem der Glucose beträgt.

[3]) H. H. Schlubach u. H. v. Bomhard, B. **59**, 845 (1926).

Digitized by Google

Chloroform 4 Stunden auf 40° erwärmt. Nach der Reaktion wurde zur Entfernung von Pyridin-chlorhydrat in viel trokkenen Äther gegossen, abfiltriert, und die ätherische Lösung mit Bariumcarbonat und etwas Wasser über Nacht geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren und Eindampfen wurde ein Sirup erhalten, der im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure die letzten Spuren Pyridin verlor und glasig wurde.

$[\alpha]_D^{20} = (-0{,}65^0 \cdot 100) : (1 \cdot 1{,}646) = -39{,}5^0$ (Methanol).

Die Drehwerte verschiedener Präparate schwankten zwischen -35 und -43^0.

0,0885 g Subst.: 0,2362 g AgJ (Zeiselbestimmung). Benzoylbestimmung nach 18stündigem Erwärmen auf 50–55° mit überschüssiger $^n/_5$-methylalkoholischer Natronlauge; 0,1552 g Subst. verbrauchten 0,365 ccm n-NaOH.

$C_{17}H_{24}O_7$ (324,19) Ber. OCH_3 36,49 C_6H_5CO 30,88
Gef. „ 35,26 „ 30,05.

2,3,6-Trimethyl-5-benzoyl-1-chlorglucose⟨1,4⟩.

84 g Trimethyl-benzoyl-methylglucosid⟨1,4⟩ wurden in 350 ccm trockenem Äther bei 0° mit trockener Salzsäure gesättigt. Nach dem Stehen über Nacht wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und der krystallisierte Rückstand zur Entfernung der Salzsäure mehrfach mit Äther aufgenommen und eingedampft. Nach dem Umkrystallisieren aus warmem Benzin-Benzol (1:1) bei Zugabe von Petroläther betrug die Ausbeute 63,7 g. Nach nochmaligem Aufnehmen in heißem Benzol, Aufhellen mit Tierkohle und Auskrystallisierenlassen nach Zugabe von Petroläther erhält man die Substanz in völlig farblosen derben Krystallen. Schmelzp. 122–123° (erst bei längerem Erhitzen tritt Zersetzung ein).

$[\alpha]_D^{19} = (-1{,}39^0 \cdot 100) : (1 \cdot 1{,}214) = -114{,}5^0$ (Chloroform).

0,1106 g Subst.: 0,2250 g AgJ (Zeiselbestimmung). — 14,007 mg Subst.: 5,885 mg AgCl. — 0,1041 g Subst.: 0,2122 g CO_2, 0,0562 g H_2O.

$C_{16}H_{21}O_6Cl$ (344,7) Ber. OCH_3 27,01 Cl 10,29 C 55,71 H 6,14
Gef. „ 26,88 „ 10,40 „ 55,59 „ 6,04.

[2,3,6-Trimethyl-5-benzoylglucosido⟨1,4⟩]-trimethylammoniumchlorid.

41,2 g der Trimethyl-benzoyl-chlorglucose wurden mit einer in Kältemischung gekühlten Lösung von 30 g Benzol

Digitized by Google

und 20 g absolutem Alkohol übergossen und 25 g wasserfreies Trimethylamin hinzugegeben. Nach 17stündigem Schütteln bei Raumtemperatur wurde im Vakuum eingedampft und der krystallisierte Rückstand mit trockenem Äther verrieben. Rohprodukt 42,9 g. Zur Reinigung wurde mehrmals aus Aceton oder Butylalkohol mit Ätherzusatz in der Wärme umkrystallisiert. Die Entfernung der letzten Anteile einer Verunreinigung von Trimethylamin-chlorhydrat gelingt nur schwer. Schmelzpunkt 146—149° (Zersetzung).

$[\alpha]_D^{17} = (-1{,}27° \cdot 100) : (1 \cdot 2{,}106) = -60{,}2°$ (Wasser).

6,601 mg Subst.: 2,330 mg AgCl. — 0,1240 g Subst.: 0,2106 g AgJ (Zeiselbestimmung). — 0,1571 g Subst. verbrauchten 3,97 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl).

$C_{19}H_{30}O_6NCl$ (403,71)	Ber.	OCH_3 23,05	Cl 8,78	N 3,47
	Gef.	„ 22,44	„ 8,73	„ 3,54.

Versuche zur Anhydrisierung.

Die Versuche, aus dem Salz der quartären Base durch Behandeln mit Alkalien von verschiedenen Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen ein Trimethylglucoseanhydrid zu erhalten, deuteten nirgends auf Anhydridbildung hin. Neben ganz geringen Mengen furfurolartig riechender Substanzen wurde immer nur die benzoylfreie quartäre Base, das [2,3,6-Trimethylglucosido ⟨1,4⟩]-trimethylammoniumhydroxyd erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Butylalkohol mit Ätherzusatz in der Wärme krystallisierte die Substanz in feinen Nadeln aus. Schmelzp. 187—188°.

$[\alpha]_D^{21} = (-0{,}90° \cdot 100) : (1 \cdot 1{,}318) = -68{,}3°$ (Wasser).

0,1040 g Subst.: 4,6 ccm N_2 (755,3 mm, 19,0°).

$C_{12}H_{27}O_6N$ (281,23) Ber. N 4,98 Gef. N 5,14.

[2,3,6-Trimethylglucosido⟨1,4⟩]-trimethylammoniumchlorid.

Die quartäre Base wurde durch Aufnehmen in überschüssige 2,5-proc. Salzsäure und Eindampfen im Vakuum in ihr Chlorid übergeführt. Schmelzp. 165°.

$[\alpha]_D^{17} = (-1{,}08° \cdot 100) : (1 \cdot 1{,}580) = -68{,}4°$ (Wasser).

0,1416 g Subst. verbrauchten 5,15 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl). —

Digitized by Google

9,453 mg Subst.: 4,600 mg AgCl. — 0,1082 g Subst.: 0,2480 g AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{12}H_{26}O_5NCl$ (299,68)	Ber.	N 4,66	Cl 11,83	OCH_3 31,05
	Gef.	„ 5,09	„ 12,04	„ 30,28.

Benzoylierung des [2,3,6-Trimethylglucosido⟨1,4⟩]-trimethylammoniumchlorids.

0,7 g Substanz wurden mit 0,6 g Benzoylchlorid und 0,6 g Pyridin über Nacht stehen gelassen, dann 2 Stunden auf 40° erhitzt und nach dem Abkühlen in 300 ccm trocknen Äther gegossen. Die ausgefällte Krystallmasse wurde nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Aceton in derben Prismen erhalten und änderte ihre Eigenschaften dabei nicht mehr. Der Schmelzpunkt liegt scharf zwischen 102 und 104°. Die Substanz ist eine Molekülverbindung von 1 Mol [Trimethylbenzoylglucosido]-trimethylammoniumchlorid und 1 Mol Pyridin-chlorhydrat.

$[\alpha]_D^{20} = (-0{,}53^0 \cdot 100) : (1 \cdot 1{,}126) = -47{,}1^0$ (Wasser).

0,1190 g Subst. verbrauchten 4,03 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl). — 9,427 mg Subst.: 5,057 mg AgCl.

$C_{21}H_{36}O_6N_2Cl_2$ (519,23)	Ber.	N 5,40	Cl 13,66	
	Gef.	„ 4,74	„ 13,27.	

Krystallisiert man 1 Mol [2,3,6-Trimethyl-5-benzoyl-glucosido⟨1,4⟩]-trimethylammoniumchlorid (vgl. S. 111/112) mit 1 Mol Pyridin-chlorhydrat zusammen aus Aceton, so erhält man dieselbe Molekülverbindung in derben Prismen. Schmelzpunkt 102—103°.

$[\alpha]_D^{20} = (-0{,}78^0 \cdot 100) : (1 \cdot 1{,}612) = -48{,}4^0$ (Wasser).

10,260 mg Subst.: 5,615 mg AgCl. — 0,1672 g Subst. verbrauchten 5,74 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 (Kjeldahl).

$C_{21}H_{36}O_6N_2Cl_2$ (519,23)	Ber.	N 5,40	Cl 13,66	
	Gef.	„ 4,81	„ 13,53.	

Der Mischschmelzpunkt der auf den beiden Wegen dargestellten Molekülverbindungen lag bei 102—103°. Bei beiden Präparaten ergab die Methoxylbestimmung zu niedrige Werte, da anscheinend ein Teil des Jodmethyls sich an das Pyridin addiert und sich dadurch der Bestimmung entzieht.

Digitized by Google

[2,3,6-Trimethyl-5-acetyl-glucosido⟨1,4⟩]-trimethylammoniumchlorid.

Wir haben diese Substanz dargestellt, um zu prüfen, ob das beim Versuch zur Anhydridbildung oben hervorgehobene entgegengesetzte Verhalten des entsprechenden Benzoylesters nicht durch die Benzoylgruppe bedingt ist. 5,2 g des [Trimethylglucosido]-trimethylammoniumchlorids wurden mit 2 g Acetylchlorid, 2,5 g Pyridin und 20 ccm trockenem Chloroform 15 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Eingießen in 350 ccm trocknen Äther wurde das ausfallende Gemisch aus Pyridin-chlorhydrat und dem Acetylzucker mehrfach mit Äther ausgewaschen und in wenig Aceton gelöst. Ein Teil des Pyridin-chlorhydrates konnte so als unlöslicher Rückstand entfernt werden. Zur völligen Entfernung dieses Salzes wurde der nach dem Abdunsten des Acetons erhaltene Rückstand aus Butylalkohol mit Äther fraktioniert gefällt. Die Substanz ist ähnlich wie das früher[1]) beschriebene Isomere mit 1,5-Ring amorph.

$[\alpha]_D^{19} = (-0{,}32 \cdot 100) : (1 \cdot 0{,}946) = -33{,}9^0$ (Wasser).

16,297 mg Subst.: 7,318 mg AgCl; 0,1188 g Subst. verbrauchten 0,338 ccm n-Barytlauge.

$C_{14}H_{28}O_6NCl$ (341,68)	Ber.	Cl 10,38	Essigsäure	17,56
	Gef.	„ 11,12	„	17,15

Bei Anhydrisierungsversuchen an diesem Acetat wurden ebenso wie oben keine Anhydridbildungen beobachtet.

Erhitzen des[2,3,6-Trimethylglucosido⟨1,4⟩]-trimethylammoniumhydroxyds im Vakuum.

Beim Erhitzen der quartären Base im Hochvakuum trat bei einer Badtemperatur von 180° Zersetzung ein. Bei weiterem langsamen Erhitzen auf 200° destillierte eine geringe Menge eines braungelben zähen Öles über. Der dunkelbraune Rückstand hatte einen Stickstoffgehalt von 9,54 Proc.

[1]) B. 60, 1903 (1927).

Digitized by Google

Über ein Verfahren zur Bestimmung der α- oder β-Konfiguration von Disacchariden;

von *F. Micheel* und *O. Littmann.*

(V. Mitteilung[1]) zur Kenntnis von O-Brücken in Zuckern von Kurt Hess und Mitarbeitern.)

(Mit 1 Figur im Text.)

Zur Bestimmung der α- oder β-Konfiguration eines Disaccharides stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Disaccharide, die durch den Fermentkomplex des Emulsins in Monosaccharide gespalten werden, gelten im allgemeinen als β-Glucoside, Disaccharide, die durch Hefe gespalten werden als α-Glucoside.[2]) Im besonderen wird dabei nach dem Vorschlag von E. F. Armstrong[3]) die Mutarotation während der Spaltung herangezogen: fallender Drehwert deutet auf α-Bindung, steigender auf β-Bindung im Disaccharid hin. Für einige synthetische Disaccharide wie 6-β-Glucosido-glucose, 6-β-Galactosido-glucose u. a.[4]) wurde β-Konfiguration auf Grund der Synthese aus Acetohalogenzuckern angenommen. Schließlich erlaubt die molare Drehung nach Hudson gewisse Schlußfolgerungen über die α- oder β-Konfiguration in Disacchariden.

Die fermentative Methode führt nicht immer zu eindeutigen Schlußfolgerungen; für die Wirkung der Fermente ist nicht nur α- oder β-Konfiguration maßgebend, sondern auch die übrigen sterischen Verhältnisse des Zuckers. So wird z. B. die Melibiose (6-α-Galactosido-glucose[5]) sowohl durch

[1]) IV. Mitteilung, vgl. vorangehend S. 100.

[2]) E. Fischer, H. **26**, 66 (1898).

[3]) Soc. **83**, 1305 (1903); C. S. Hudson, Am. Soc. **30**, 1564 (1908); **31**, 655 (1909).

[4]) B. Helferich und Mitarbeiter, A. **440**, 1 (1924); **447**, 19, 27 (1926); **450**, 229 (1926); B. **59**, 2655 (1926).

[5]) W. N. Haworth, I. V. Loatch u. C. W. Long, Soc. **1927**, 3146.

Digitized by Google

Emulsin[1]) als auch durch untergärige Hefe gespalten, nicht aber durch obergärige Hefe[2]); ihre Konfiguration ergibt sich bisher nur aus dem Vergleich mit der synthetisch gewonnenen 6-β-Galactosido-glucose[3]), mit der sie nicht identisch ist. Das Verfahren von Armstrong ist nur dann anwendbar, wenn die Mutarotation genügend langsam gegenüber der Disaccharidspaltung verläuft. Die synthetische Methode ist bis jetzt nur in wenigen Fällen anwendbar.

Das im folgenden beschriebene Verfahren ermöglicht die α- oder β-Konfiguration auf rein chemischem Wege zu bestimmen. Es sollte grundsätzlich bei jedem Disaccharid anwendbar sein. Das Verfahren beruht darauf, daß man aus dem Mengenverhältnis der bei der Disaccharidspaltung mit methylalkoholischer Salzsäure aus der glucosidischen Hexosegruppe hervorgehenden α- und β-Glucoside einen Anhaltspunkt für die α- oder β-Konfiguration des Disaccharides zu gewinnen sucht.

Um zu verhindern, daß bei der Spaltung Brückenverschiebungen auftreten, werden die Disaccharide in Form ihrer Octamethyläther verwendet. Dadurch wird auch die Isolierung der aus der Spaltung hervorgehenden Glucoside wesentlich erleichtert. Wir führen die Spaltung mit methylalkoholischer Salzsäure bei 0^0 durch und regeln die Reaktionsgeschwindigkeit nur durch die Salzsäurekonzentration.

Um eine Veränderung des Salzsäuretiters infolge Chlormethylbildung ($CH_3OH + HCl \rightleftharpoons CH_3Cl + H_2O$[4]) (vgl. Versuchsteil, S. 126) sowie die Bildung von Wasser zurückzuhalten, die die Spaltungsgeschwindigkeit stark herabsetzt, setzen wir dem Reagens eine bestimmte Menge Chlormethyl zu. Bei 0^0 erfolgt zudem die Einstellung des Chlormethylgleichgewichtes sehr langsam.

---

[1]) C. Neuberg, Bio. **3**, 519 (1907).

[2]) Berthelot, C. r. **109**, 548 (1889); D. Loisean, C. r. **109**, 614 (1889); C. Scheibler u. H. Mittelmeier, B. **22**, 3118 (1889).

[3]) B. Helferich u. H. Rauch, B. **59**, 2655 (1926); vgl. auch die Konfigurationsbestimmung der Gentiobiose durch R. Kuhn, B. **56**, 857 (1923).

[4]) C. L. Jungius, Ph. Ch. **52**, 97 (1905).

Digitized by Google

Sofern bei der Spaltung von Disacchariden mit diesem Reagens keine Waldensche Umkehr folgt, ist aus dem glucosidisch gebundenen Hexoserest des Disaccharides jeweils zunächst die Form des Methylhexosides — bei der von uns bebevorzugten Spaltung der Oktamethyläther fällt dieses als Tetramethyläther an — zu erwarten, die der Konfiguration im Disaccharid entspricht; also aus einem α-Disaccharid ein α-Methylhexosid, aus einem β-Disaccharid ein β-Methylhexosid. Das entstehende Methylhexosid wandelt sich in der methylalkoholischen Salzsäure bis zur Erreichung eines α,β-Gleichgewichtes um. Bei der Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure auf das Disaccharid laufen also Spaltung und Isomerisierung der gebildeten Glucoside nebeneinander her, so daß für eine eindeutige Folgerung die Geschwindigkeit der Isomerisierung gegenüber der der Spaltung herabzusetzen ist. Nur wenn dies gelingt, ist gegenüber dem Isomerisierungsgleichgewicht ein Überschuß an der Hexosidkomponente zu erwarten, die der Konfiguration des Disaccharides entspricht.

Das Verfahren kommt also darauf hinaus, daß man unter den in diesem Sinne günstigsten Spaltungsbedingungen den Gleichgewichtsdrehwert des Methylhexosides ermittelt und mit dem Drehwert des aus der Spaltung hervorgehenden Methylhexosides vergleicht. Selbstverständliche Voraussetzung dabei ist, daß die Drehwerte der reinen α- und β-Form des betreffenden Methylhexosids bekannt sind. Es ist ferner für die Ermittlung des Gleichgewichtsdrehwertes der Methylhexoside darauf zu achten, daß der Drehwert tatsächlich dem Gleichgewicht der Methylhexoside entspricht und nicht etwa dem zufälligen Gehalt von α- und β-Form in den Hexosen vor der Glucosidifizierung, was der Fall sein kann, wenn die Glucosidifizierungsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Isomerisierungsgeschwindigkeit der Glucoside[1]) groß ist. Man hat deshalb besonders darauf zu achten, daß die zum Vergleich bestimmten Drehwerte der Methylhexoside in dem Spaltungs-

[1]) Isomerisierung der noch nicht glucosidifizierten Zucker im Reaktionsgemisch könnte selbstverständlich auch noch hinzukommen.

Digitized by Google

medium tatsächlich dem Gleichgewicht der Glucoside darin entsprechen, also wirkliche Enddrehwerte sind.[1])

Wir haben das Verfahren bisher für *Lactose* und *Cellobiose* geprüft. Tab. 1 zeigt die Abhängigkeit des dem $\alpha \rightleftharpoons \beta$-Gleichgewicht entsprechenden Drehwertes des Tetramethylmethylgalactosides von der Salzsäurekonzentration bei 0°.

Tabelle 1.

Gew.-Proc. HCl in CH_3OH	Gew.-Proc. CH_3Cl	Zeit in h	$[\alpha]_D^{20}$ des Gleichgewichtes von Tetramethyl-methylgalactosid, nach der Aufarbeitung (in Wasser)
3	10,1	144	+ 166,0 [2])
3	10,1	216	+ 166,4
7	9,6	72	+ 169,7
14,4	4,2	72	+ 161,4
14,4	4,2	336	+ 161,0
38,6	11,4	72	+ 134,6

Die Drehwerte sind nach Aufarbeitung der Glucoside in Wasser bestimmt, sie entsprechen jeweils tatsächlichen Enddrehwerten.

Berücksichtigt man, daß das reine Tetramethyl-α-methylgalactosid, das wir erstmalig darstellten (vgl. Versuchsteil, S. 124ff.), $[\alpha]_D^{20} = +188{,}5°$ (Wasser) hat und die reine β-Form + 20,7° (Wasser), so geht aus Tab. 1 hervor, daß das Gleich-

Tabelle 2.

Gew.-Proc. HCl in Methylalkohol	Gew.-Proc. CH_3Cl	Zeit in h	$[\alpha]_D$ von Tetramethyl-methylgalactosid aus Octamethyl-lactose (in Wasser)
7,1	9,4	72	+ 149,0
14,2	4,2	72	+ 134,1
38,6	11,4	72	+ 133,8

[1]) Dies gilt im besonderen auch für den Fall, daß bei ungleicher Glucosidifizierungsgeschwindigkeit der beiden Hexoseformen und geringer Isomerisierungsgeschwindigkeit der Methylhexoside, das Methylhexosid der bevorzugten Form zunächst im großen Überschuß entsteht.

[2]) Unvollständig glucosidifiziert, da noch schwaches Reduktionsvermögen.

Digitized by Google

gewicht mit zunehmender Salzsäurekonzentration zugunsten der β-Form verschoben wird.

Tab. 2 enthält die Zusammenstellung der Drehwerte des Tetramethyl-methylgalactosides nach entsprechend bei 0° ausgeführten Spaltungen von Octamethyl-lactose. Die Drehwerte sind nach Aufarbeitung der Glucoside in Wasser bestimmt.

Tabelle 3.

Gew.-Proc. HCl in CH_3OH	Gew.-Proc. CH_3Cl	$[\alpha]_D$ von Tetramethyl-methylgalactosid			
		aus Spaltung	% β-Form	im Gleichgewicht	% β-Form
7,1	9,4	+ 149,0	23,5	—	—
7,0	9,6	—	—	+ 169,7	11,2
14,2	4,2	+ 134,1	32,4	—	—
14,4	4,2	—	—	+ 161,4	16,2
38,6	11,4	+ 133,8	32,6	—	—
38,6	11,4	—	—	+ 134,6	32,1

In Tab. 3 sind die Drehwerte des bei der Spaltung aus Octamethyl-lactose erhaltenen Tetramethyl-methylgalactosides und die bei etwa der gleichen Säurekonzentration bestimmten Gleichgewichtsdrehwerte der α ⇌ β-Form vergleichend zusammengestellt.

Daraus geht einwandfrei hervor, daß die aus Lactose gewonnenen Präparate wesentlich mehr β-Form besitzen, als dem Gleichgewicht bei der betreffenden Salzsäurekonzentration entspricht, so daß die Lactose in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Fermentchemie als β-Disaccharid aufzufassen ist (vgl. auch Fig. 1).

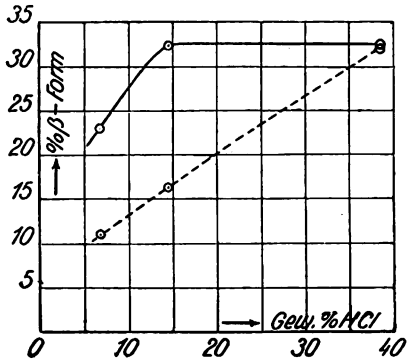


Fig. 1.

Proc.-Gehalt der β-Form von 2,3,4,6-Tetramethyl-methylgalactosid
1. in dem Spaltprodukt aus Octamethyl-lactose (ausgezogene Kurve) bei wechselndem HCl-Gehalt der Reaktionslösung.
2. im Gleichgewicht der Reaktionslösung (gestrichelte Kurve) bei wechselndem HCl-Gehalt.

Digitized by Google

Zur weiteren Beurteilung der Gleichgewichtsdrehwerte bei der Spaltung haben wir in Tab. 4 die Drehwertsänderung der β-Form des Tetramethyl-methylgalactosides im Spaltungsgemisch bei den verschiedenen Salzsäurekonzentrationen bei 0° bestimmt.

Der Drehwertsänderung entspricht die Isomerisierungsgeschwindigkeit der β-Form. Da die reine β-Form nur verhältnismäßig schwer zugänglich ist, wurden für die Versuche 1 und 2 der Tab. 4 Präparate verwendet, die an β-Form nur stark angereichert waren, was indessen für die Feststellung der Umwandlungsgeschwindigkeit bedeutungslos ist. Versuch 3 ist mit reiner β-Form durchgeführt worden[1]), die Drehwerte wurden unmittelbar in der salzsauren Lösung bestimmt.[2])

Tabelle 4.

Nr.	Gew.-Proc. HCl in CH_3OH	Gew.-Proc. CH_3Cl	Drehwert des Ausgangsmaterials in H_2O	Drehwerte nach: 16h	46h	67h	72h	96h	138h	144h	161h	168h
1	9,8	9,3	+ 62,0	—	—	+64,49	—	—	+67,74	—	—	—
2	13,6	8,8	+ 42,4	+39,4	—	+49,68	—	—	—	—	+63,69	—
3	6,8	12,2	− 12,23 (+ 20,67[3])	—	—	—	—	−11,55	—	—	—	−2,38

Die Isomerisierung der β-Form vollzieht sich also nur sehr langsam. Aus den Spaltversuchen der Tab. 2 geht demgegenüber hervor, daß das isolierte Tetramethyl-methylgalactosid reich an α-Form ist. Man muß deshalb folgern, daß der Tetramethylgalactose-Rest in der Methyl-lactose bei der Spaltung nicht unmittelbar in das Tetramethylmethylgalactosid übergeht, daß also keine unmittelbare Verdrängung des Glucoserestes der Lactose durch Methyl erfolgt, sondern daß die Tetramethyl-galactose bei der Spaltung zunächst in einer Form auftritt, die eine bedeutend stärkere Neigung hat, in

[1]) Auch hier sind die Drehwerte jeweils nach der Aufarbeitung in Wasser bestimmt worden.

[2]) Bei Versuch 1 und 2 verbot sich dies wegen Dunkelfärbung der Lösungen infolge der höheren Salzsäurekonzentration.

[3]) Drehwert des verwendeten Präparates in Wasser.

Digitized by Google

das $\alpha \rightleftharpoons \beta$-Gleichgewicht überzugehen als das Tetramethyl-β-methylgalactosid in den Versuchen der Tab. 4. Man kann wohl annehmen, daß der Betrag an α-Form, der nach vollendeter Spaltung isoliert wird, zum größten Teil bereits durch Umlagerung der labilen Form hervorgegangen ist.

In analoger Weise wurde die *Cellobiose* gespalten. Die dafür benötigte Octamethyl-cellobiose stellten wir in Anlehnung an die Erfahrungen bei der Darstellung von Octaäthyl-cellobiose[1]) dar. Wie zu erwarten war, lassen sich 8 Methylgruppen in Cellobiose durch Dimethylsulfat–Alkali einführen, wenn auch die Aufnahme einer 8. Gruppe langsamer erfolgt (vgl. Versuchsteil, S. 129).

Bei der Bestimmung des Gleichgewichtsdrehwertes von Tetramethyl-methylglucosid in dem Spaltungsreagens bei verschiedener Salzsäurekonzentration, ergab sich, daß sich das Gleichgewicht verhältnismäßig langsamer einstellt als die Glucosidifizierung der Tetramethyl-glucose. Geht man also von dieser zur Ermittlung des Gleichgewichtsdrehwertes aus, so werden zunächst Drehwerte des entstandenen Tetramethyl-methylglucosides erhalten, die noch mehr oder weniger dem α,β-Gleichgewicht der Tetramethylglucose entsprechen. Erst langsam wird der Drehwert erreicht, der dem bei den verschiedenen Säurekonzentrationen entsprechenden Gleichgewicht der Methylglucoside entspricht. Der Gleichgewichtsdrehwert wird um so eher erreicht, je höher die Salzsäurekonzentration ist (Tab. 5).

Tabelle 5.

Gew.-Proc. HCl in CH_3OH	Gew.-Proc. CH_3Cl	$[\alpha]_D$ von Tetramethylglucosid (in Wasser)	
		nach 3 Tagen	nach 15 Tagen
6,8	11,0	+ 65,09°	—
10,3	7,4	+ 66,41°	—
20,0	7,0	+ 73,19°	—
33,0	7,0	+ 100,6°	+ 114,5°[2])

[1]) K. Hess u. G. Salzmann, A. **445**, 112 (1925).

[2]) Noch kein Enddrehwert, vgl. Tabelle 6.

Digitized by Google

Nach Th. Purdie und J. C. Irvine[1]) ist der Drehwert von reinem Tetramethyl-α-methylglucosid in Wasser $[\alpha]_D^{20} = +147{,}4^0$; für die reine β-Form ist von J. C. Irvine und A. Cameron[2]) $[\alpha]_D^{20} = -17{,}34^0$[3]) gefunden worden.

Aus Tab. 6 geht die Geschwindigkeit der Umwandlung des Tetramethyl-β-methylglucosides in das $\alpha \rightleftharpoons \beta$-Gleichgewicht in dem Spaltungsreagens hervor. Wir haben geflissentlich an α-Form stark angereicherte Präparate benutzt, da es sonst zu lange dauert, bis der Enddrehwert erreicht ist.

Tabelle 6.

	0 Tage	3 Tage	6 Tage	10 Tage	11 Tage	12 Tage
Drehwert in 34-proc. CH_3OH, HCl . . .	+124,3°	+126,7°	+130,4°	+132,5°	+132,5°	+132,8°
Nach d. Aufarbeitung in Wasser	+119,4°	—	—	—	—	+124,2°

Die Spaltung der Octamethyl-cellobiose verlief langsamer als die der Octamethyl-lactose. Es wurde daher bei höherer Salzsäurekonzentration gearbeitet. Tab. 7 gibt die Drehwerte des bei der Spaltung von Octamethyl-cellobiose erhaltenen Tetramethyl-methylglucosids wieder. Vergleichend sind die entsprechenden Gleichgewichtsdrehwerte aufgeführt.

Tabelle 7.

Gew.-Proc. HCl in CH_3OH	Gew.-Proc. CH_3Cl	$[\alpha]_D$ von Tetramethylmethylglucosid			
		aus Spaltung	% β-Form	im Gleichgewicht	% β-Form
10,3	7,4	keine Spaltung	—	—	—
20,0	7	+116,9°*)	18,5	—	—
34	7	+119,4°	17,0	+124,2°	14,1

*) Unvollständige Spaltung.

Auch aus dieser Tabelle geht hervor, daß in dem durch Spaltung der Octamethyl-cellobiose hervorgehenden Tetramethyl-

[1]) Soc. 85, 1059 (1904). [2]) Soc. 87, 903 (1905).

[3]) Diesen Drehwert haben wir an unseren Präparaten bestätigt; reine α-Form haben wir nicht dargestellt.

Digitized by Google

methylglucosid die β-Form gegenüber dem Gleichgewicht in der Spaltungsflüssigkeit überwiegt. Der Überschuß an β-Form ist indessen hier nur gering, er scheint uns aber außerhalb der Fehlergrenze zu liegen. Ist also bei der Spaltung der Cellobiose keine Waldensche Umkehr eingetreten, so muß man auch aus diesen Versuchen folgern, daß in der Cellobiose der glucosidische Glucoserest in β-glucosidischer Bindung vorliegt, was mit den fermentativen Versuchen in Übereinstimmung steht.

Aus der Beobachtung, daß Octamethyl-cellobiose wesentlich schwerer als Octamethyl-lactose gespalten wird, müssen wir folgern, daß die O-Brückenbindung dem verwendeten Reagens gegenüber in beiden Zuckern von verschiedener Festigkeit ist. Die Festigkeit glucosidischer O-Brücken hängt danach von Gruppen im Molekül ab, die nach der üblichen Schreibweise der Formeln in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit der Sauerstoffbrücke zu stehen scheinen. Die Folgerung erinnert an die Beobachtung, die früher von Hess und Salzmann[1]) bei der vergleichenden Spaltung von Octaäthyl-cellobiose und Octaacetyl-cellobiose gemacht worden ist, nach der die Octaäthyl-cellobiose wesentlich leichter durch das Acetolysierungsgemisch gespalten wurde als die Octaacetyl-verbindung, so daß man hier annehmen konnte, daß die Seitenketten einen wesentlichen Einfluß auf die Beständigkeit der Sauerstoffbrücke zwischen den Glucoseresten der Cellobiose gegenüber dem Acetolysierungsgemisch ausüben.

Versuche.

2,3,4,6-Tetramethyl-β-methylgalaktosid.

Das Galaktosid wurde unmittelbar aus Galaktose durch Methylieren mit Dimethylsulfat-Natronlauge nach H. H. Schlubach und K. Moog[2]) dargestellt, wobei es sich als zweckmäßig erwies, einen größeren Überschuß an Alkali zu verwenden, als dort angegeben ist. Schmelzp. 46 bis 47°.

$[\alpha]_D^{20} = (+ 0{,}21 \cdot 100) : (1 \cdot 1{,}016) = + 20{,}67^0$ (Wasser).

$[\alpha]_D^{20} = (- 0{,}49 \cdot 100) : (2 \cdot 1{,}003) = - 24{,}42^0$ (Alkohol).

---

[1]) B. 56, 1962 (1923). [2]) A. 445, 113/114 (1925).

Digitized by Google

2,3,4,6-Tetramethyl-α-methylgalaktosid.

Nach J. C. Irvine und A. Cameron[1]) soll reines 2,3,4,6-Tetramethyl-α-methylgalaktosid einen Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +143{,}4^0$ haben. Da unsere in Tab. 1 angegebenen Gleichgewichtsdrehwerte der α- und β-Form bereits wesentlich höher lagen, als der von Irvine und Cameron für die reine α-Form angegebene, konnte dieser Wert dafür kaum in Frage kommen. Die reine α-Form wurde in folgender Weise erhalten:

α-Methylgalaktosid: E. Fischer[2]) gibt für α-Methylgalaktosid $[\alpha]_D^{20} = +179{,}3^0$ (für das Hydrat) an. Wir haben diesen Wert auch durch fraktionierte Krystallisation nicht zu erreichen vermocht. Wir fanden stets nur $[\alpha]_D^{20} = +175{,}6^0$ (Wasser).[3]) Wir glauben, daß dies der richtige Drehwert ist. Wird das Präparat nämlich mit Pyridin und Essigsäureanhydrid acetyliert, so erhält man das Acetat von $[\alpha]_D^{20} = +132{,}6^0$ (Chloroform). Der Drehwert ändert sich auch nach wiederholtem Umkrystallisieren nicht. Nach der Verseifung des Acetates zeigt das α-Methylgalaktosid wieder den Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +175{,}5^0$ (Wasser).

Das unbequeme Darstellungsverfahren des α-Methylgalaktosids von E. Fischer durch Erhitzen von Galaktose mit 0,25-proc. methylalkoholischer Salzsäure im Autoklaven wurde durch folgendes, für die Darstellung von Glucosiden einfacher Zucker allgemein anwendbares einfaches Verfahren ersetzt. 25,8 g Galaktose werden zur Lösung mit der 8fachen Menge Methanol einige Zeit am Rückflußkühler gekocht und in die noch warme Lösung ein trockner Salzsäurestrom unter allmählicher Abkühlung auf 15° eingeleitet. Die Galaktose löst sich schnell auf (Salzsäurekonzentration 13,6 Proc.). Nach dem Stehen über Nacht reduziert die dunkel gefärbte Lösung Fehlingsche Lösung nicht mehr. Nachdem ein Teil der Salzsäure im Vakuum und der Rest mit Bleicarbonat aus der Lösung entfernt ist, wird im Vakuum eingedunstet, wobei der Rückstand vollkommen krystallisierte. Ausbeute 20,4 g

[1]) Soc. 85, 1078 (1904). [2]) B. 28, 1155 (1895).

[3]) H. Herissey u. A. Aubry [C. r. 158, 204 (1914)] geben für α-Methylgalaktosid $[\alpha]_D^{20} = +176{,}3^0$ (Wasser) an.

Digitized by Google

(73,9 Proc. der Theorie). Zur Reindarstellung des Galaktosids wurde nach E. Fischer mit Aceton verrieben und wiederholt aus heißem Essigester und Wasser, schließlich aus 50-proc. wäßrigem Aceton umkrystallisiert.

$[\alpha]_D^{20} = (+ 7{,}32 \cdot 100) : (2 \cdot 2{,}084) = + 175{,}6^0$ (Hydrat in Wasser).

2,3,4,6-Tetracetyl-α-methylgalaktosid: 5,1 g α-Methylgalaktosid (Hydrat) vom Drehwert $[\alpha]_D^{20} = + 175{,}4^0$ wurden in 30,6 g Pyridin und 30,6 g Essigsäureanhydrid unter Kühlung gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen. Nach dem Eindunsten im Vakuum, Aufnehmen mit Chloroform, Durchschütteln mit 2,5-proc. Schwefelsäure, dann mit 2,5-proc. Natriumbicarbonatlösung, schließlich mit Wasser und Trocknen der Lösung hinterließ diese beim Abdunsten das Acetat, das aus Petroläther bis zum konstanten Drehwert und Schmelzpunkt umkrystallisiert wurde. Schmelzp. 86 bis 87°. Die Substanz ist in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform, Essigester, Benzol, Methanol und Benzin leicht löslich, schwer in Wasser und Petroläther. Sie krystallisiert gut.

$[\alpha]_D^{20} = (+ 8{,}18 \cdot 100) : (2 \cdot 3{,}086) = + 132{,}5^0$ (Chloroform).

0,1088 g Subst.: 0,0728 g AgJ (Zeiselbestimmung). — 0,1074 g Subst. verbrauchten 23,64 ccm $^n/_{20}$-$Ba(OH)_2$.[1])

$C_{15}H_{22}O_{10}$ (362,18)	Ber.	OCH_3	8,57	CH_3COOH	66,30
	Gef.	„	8,84	„	66,04.

Nach der Verseifung des Tetracetates zeigte das α-Methylgalaktosid nach dem Umkrystallisieren aus Wasser $[\alpha]_D^{20} = + 175{,}5^0$ (Wasser).

Methylierung des α-Methylgalaktosids.

Zeit	Temperatur	Dimethylsulfat ccm	Natronlauge ccm
1h	40°	22	16,3
1h	50—60°	22	16,3
1/2h	60°	11	8,2

Darauf im Vakuum einengen, von ausgefallenen Salzen abnutschen und weiter methylieren:

1h	60°	20,8	14,7

Da die Methylbestimmung des aufgearbeiteten Reaktionsproduktes ergab (58,36 Proc. OCH_3 statt 62,00 Proc. OCH_3), daß die Methylierung noch nicht beendet war, wurde weiter methyliert:

3h	60°	69	104

[1]) Essigsäurebestimmung nach Hess und Weltzien.

Digitized by Google

Methylierung des α-Methylgalaktosids: 9,9 g des Acetates wurden in 20 ccm Wasser und 15 ccm 50-proc. Natronlauge verseift und unmittelbar nach der Tabelle (S. 125) bei scharfem Turbinieren in die Lösung Dimethylsulfat und Alkali zugegeben.

Die Reaktionsmasse wurde mit Chloroform ausgeschüttelt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Neben einem kleinen Vorlauf ergaben sich 4,4 g von reinem Methylzucker. Siedep.$_{0,05\,mm}$ 80—84°.

0,0851 g Subst.: 0,3966 AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{11}H_{22}O_6$ (250,18) Ber. OCH_3 62,00 Gef. 61,57.

$[\alpha]_D^{20} = (+ 4{,}65 \cdot 100) : (2 \cdot 1{,}233) = + 188{,}5°$ (Wasser).

$[\alpha]_D^{18} = (+ 6{,}8 \cdot 100) : (2 \cdot 2{,}298) = + 148{,}0°$ (Alkohol).

Änderung des Titers von methylalkoholischer Salzsäure mit und ohne Zusatz von Chlormethyl.

Temperatur	Gew.-Proc. Chlormethyl	Vol.-Proc. Salzsäure nach Stunden					
		0	6	14	23½	69	71
0°	—	13,04	—	13,04	—	12,87	—
0°	9,9	11,70	—	11,67	—	11,70	—
20°	—	13,04	12,81	—	12,59	—	11,82
20°	11,4	11,76	—	—	11,48	10,81	—

Bestimmung des α ⇌ β-Gleichgewichtes der 2,3,4,6-Tetramethyl-methylgalaktoside (vgl. Tab. 1, S. 118).

Zur Bestimmung des Gleichgewichts in Methanol-Chlormethyl-Salzsäure gingen wir von Tetramethyl-galaktose aus, wobei im besonderen darauf zu achten war, daß nach der Glucosidifizierung Endgleichgewichte der Methylglucoside erreicht wurden. In 40 g absoluten Methanol[1]) wurden 31 g trockne Salzsäure (38,6 Proc.) und 9,2 g trocknes Chlormethyl (11,4 Proc.) eingeleitet und darin 1,5 g Tetramethylgalaktose gelöst. Nach 3tägigem Stehen bei 0° wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert, aufgearbeitet und im Hochvakuum destilliert. 1,4 g.

[1]) Entwässert nach N. Bjerrum und L. Zechmeister, B. 56, 894 (1923).

Digitized by Google

$[\alpha]_D^{20} = (+ 4{,}05 \cdot 100) : (1 \cdot 3{,}008) = +134{,}64^0$ (Wasser).

Ebenso wurden die anderen in der Tab. 1, S. 118 angeführten Versuche ausgeführt. Von den Präparaten wurde jeweils nach Allihn das Reduktionsvermögen gegen Fehling quantitativ geprüft. Es war praktisch 0, so daß in allen Fällen die Glucosidifizierung praktisch vollkommen war. Die Drehwerte änderten sich bei längerer Einwirkung des Gemisches nicht, so daß wir es tatsächlich mit Enddrehwerten zu tun haben.

Zur Bestimmung der *Isomerisierungsgeschwindigkeit von Tetramethyl-β-methylgalaktosid* in Methanol-Chlormethyl-Salzsäure wurden 0,7359 g krystallisierte Substanz des oben angegebenen Drehwertes in 50 ccm Methanol, der 6,8 Gew.-Proc. Salzsäure und 12,2 Gew.-Proc. Chlormethyl enthielt, bei 0° gelöst. Der Anfangsdrehwert in dem Lösungsgemisch war $[\alpha]_D^0 = -12{,}23^0$, der sich im Verlauf von 168 Stdn. auf $-2{,}38^0$ änderte (vgl. Tab. 4, S. 120). Da sich bei höheren Säurekonzentrationen die Lösungen allmählich färbten, so wurde bei diesen Versuchen das Gemisch der entstandenen Galaktoside isoliert und von diesen der Drehwert bestimmt. Aus den Versuchen geht hervor, daß sich das $\alpha \rightleftharpoons \beta$-Gleichgewicht der Methylgalaktoside nur sehr langsam einstellt.

Spaltung von Octamethyl-lactose durch Methylalkohol-Chlormethyl-Salzsäure (vgl. Tab. 2, S. 118).

Octamethyl-lactose: Der Methylzucker wurde nach dem bekannten Verfahren erhalten.[1]) In späten Phasen der Methylierung haben wir die Natronlaugenkonzentration auf 50 Proc. gesteigert. Schmelzp. 81—82°; $[\alpha]_D^{20} = +5{,}68^0$ (Wasser). OCH_3 ber. 54,62 Proc.; gef. 54,81 Proc.

Spaltung: Die Spaltung erfolgte jeweils unter denselben Bedingungen, bei denen der Drehwert für das $\alpha \rightleftharpoons \beta$-Gleichgewicht der Tetramethyl-methylgalaktoside festgestellt worden war.

5 g Octamethyl-lactose wurden in 111 g abs. Methanol, in das 5,7 g Chlormethyl (4,2 Proc.) und 19,3 g trockne Salzsäure (14,2 Proc.) eingeleitet waren, gelöst, und im abgeschmolzenen Gefäß 3 Tage bei 0° aufbewahrt. Aufarbeitung und Trennung der Spaltzucker erfolgte nach dem von Schlubach und Firgau[2]) ausgearbeiteten Verfahren. Nach dem Neutralisieren der Reaktionslösung mit Bariumcarbonat, Eindunsten im Vakuum, Ausziehen mit Äther und Trocknen wird der Ätherrückstand im Vakuum destilliert. Nach der Benzoylierung des Zuckergemisches

[1]) H. H. Schlubach u. K. Moog, B. 56, 1958 (1923).
[2]) B. 59, 2101 (1926).

Digitized by Google

mit Benzoylchlorid–Pyridin, Entfernen des Pyridin–Chlorhydrats durch Eingießen in viel Äther und Filtrieren wird mit feuchtem Bariumcarbonat zur Entfernung des Benzoylchlorids geschüttelt. Aus der filtrierten Ätherlösung wurde die Pentamethyl-glucose durch Wasser ausgezogen, während das Tetramethyl-benzoyl-methylglucosid im Äther blieb. Der Rückstand der wäßrigen Lösung wurde nach dem Eindunsten im Vakuum im Hochvakuum destilliert. Siedep.$_{0,1\,mm}$ 90°. Ausbeute 1,8 g. $[\alpha]_D^{20} = (+ 9{,}03 \cdot 100) : (2 \cdot 3{,}367) = +134{,}1°$ (Wasser). Die übrigen Versuchsergebnisse der Tabelle 2 wurden in derselben Weise gewonnen.

2,3,4,6-Tetramethyl-β-methylglucosid.

Die Methylierung von β-Methylglucosid wurde genau wie bei der Methylierung der Galaktose mit Dimethylsulfat und Alkali durchgeführt.

Diese Substanz wurde unmittelbar durch Methylieren mit Dimethylsulfat und Alkali aus Glucose dargestellt, analog wie Schlubach und Moog[1]) Tetramethyl-β-methylgalaktosid gewonnen haben. Die Methylierungstemperatur war nicht über 60°. Schmelzp. 40—41°.

$[\alpha]_D^{17} = (-1{,}49 \cdot 100) : (2 \cdot 4{,}052) = -18{,}38°$ (Methanol).

$[\alpha]_D^{17} = (-1{,}78 \cdot 100) : (2 \cdot 5{,}042) = -17{,}65°$ (96-proc. Alkohol).

Das Tetramethyl-β-methylglucosid ist von J. C. Irvine und A. Cameron[2]) durch Behandlung von β-Methylglucosid mit Jodmethyl und Silberoxyd, sowie von Th. Purdie und J. C. Irvine[3]) durch Methylierung von 2,3,4,6-Tetramethyl-glucose mit denselben Reagenzien erhalten worden. Irvine und Cameron geben als Drehwert für Tetramethyl-β-methylglucosid $[\alpha]_D^{20} = -17{,}43°$ (Äthylalkohol) und $-17{,}34°$ (Wasser) an.

Bestimmung des α ⇌ β-Gleichgewichts der 2,3,4,6-Tetramethyl-methylglucoside (vgl. Tab. 5, S. 121).

Auch hier gingen wir von Tetramethyl-glucose aus, die in gleicher Weise wie oben bei Tetramethyl-galaktose beschrieben wurde, in den in der Tab. 5 angegebenen Lösungsmitteln geprüft wurde. Nach 3tägiger Einwirkungsdauer erhält man nicht wie bei den Tetramethyl-galaktosiden die Gleichgewichte der Glucoside, sondern das Gemisch der Glucoside, wie es in seiner Zusammensetzung mehr dem

[1]) B. **56**, 1962 (1923). [2]) Soc. **87**, 903 (1905).
[3]) Soc. **85**, 1061 (1904).

Digitized by Google

$\alpha \rightleftharpoons \beta$-Gleichgewicht der Tetramethyl-glucose entspricht. Die Methylglucoside nähern sich nur sehr langsam in Methylalkohol-Chlormethyl-Salzsäure dem Gleichgewicht.

Der Drehwert, der diesem Gleichgewicht entspricht, wurde durch Einwirkung des Säuregemisches bis zur Konstanz des Drehwertes ermittelt. 0,7341 g eines Gemisches von α- und β-Form des Tetramethyl-methylglucosids ($[\alpha]_D^{7} = +119{,}4^0$ in Wasser) wurden in 25 ccm einer 32,2-proc. methylalkoholischen Salzsäure, die 7,5 Proc. Chlormethyl enthielt, bei 0° gelöst und die Drehwertsänderung unmittelbar in der Lösung bei 0° verfolgt (vgl. im übrigen Tab. 6, S. 122[1]). Nach der Aufarbeitung aus dem Säuregemisch, Destillation im Hochvakuum, ergaben sich 0,5 g vom Enddrehwert $[\alpha]_D^{8} = (+3{,}72 \cdot 100) : (2 \cdot 1{,}498) = +124{,}2^0$ in Wasser.

Spaltung von Octamethyl-cellobiose durch Methanol-Chlormethyl-Salzsäure (Tab. 7, S. 122).

Octamethyl-cellobiose: Die Octamethyl-cellobiose wurde durch Methylieren von Heptacetyl-methylcellobiosid mit Dimethylsulfat und Alkali in Anlehnung an die Äthylierung der Cellobiose nach K. Hess und G. Salzmann[2]) dargestellt. Während aber bei der Äthylierung die Abtrennung der Octaäthyl-cellobiose von minderäthylierten Anteilen durch Krystallisation gut durchzuführen ist, muß die Methylierung bis zur vollständigen Bildung von Octamethyl-cellobiose durchgeführt werden, da eine zunächst entstehende Heptamethyl-cellobiose von Octamethyl-cellobiose durch Krystallisation nicht oder nur sehr schwer getrennt werden kann.

21,9 g Heptacetyl-methylcellosid wurden mit 110 ccm 33-proc. Natronlauge unter Rühren langsam auf 45° gebracht, dann unter langsamer Temperatursteigerung bis auf 50° innerhalb einer Stunde 66 ccm Dimethylsulfat zugetropft, noch 1 Stunde auf 60° erwärmt und aufgearbeitet. Die eingeengten wäßrigen Mutterlaugen wurden nochmals bei 45° bis 50° mit 79,4 ccm 33-proc. Natronlauge und 65,7 ccm Dimethylsulfat in gleicher Weise methyliert. Die vereinigten Reaktionsprodukte wurden mit 145 ccm 33-proc. Natronlauge und 71 ccm Dimethylsulfat bei 60° einer zweiten Methylierung

[1]) Die Beobachtungstemperatur ist 0°.

[2]) A. 445, 111 (1925).

Digitized by Google

unterworfen. Das isolierte Reaktionsprodukt krystallisierte durch und war Heptamethyl-cellobiose. Die Methylierung wurde darauf fünfmal mit 50-proc. Lauge bei 60° mit entsprechenden Mengenverhältnissen wiederholt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmolz die Octamethyl-cellobiose bei 86°.

$[\alpha]_D^{9,5} = (-1{,}57 \cdot 100) : (2 \cdot 4{,}999) = -15{,}70°$ (Wasser).

$[\alpha]_D^{20} = (-1{,}64 \cdot 100) : (2 \cdot 5{,}606) = -14{,}63°$ (Chloroform).

0,0921 g Subst.: 0,3836 g AgJ (Zeiselbestimmung).

$C_{20}H_{38}O_{11}$ (454,3) Ber. OCH_3 54,63 Gef. 55,02.

Spaltung: Die Spaltung erfolgte genau wie bei der Octamethyl-lactose beschrieben ist. In derselben Weise vollzog sich auch die Trennung der Spaltprodukte. Wegen der großen Beständigkeit der Octamethyl-cellobiose methylalkoholischer Salzsäure gegenüber mußten die Säurekonzentrationen für eine vollständige Spaltung wesentlich höher gewählt werden. Ergebnisse vgl. Tab. 7.

Das bei der Spaltung mit 34-proc. Salzsäure gewonnene Glucosid hatte einen Drehwert von + 119,4° in Wasser, während der Gleichgewichtsdrehwert für Tetramethyl-methylglucosid unter denselben Bedingungen bei + 124,2° liegt.

(Geschlossen am 11. September 1928).

Digitized by Google

Über das Ergosterin der Hefe. III[1];

von *Fritz Reindel.*

[Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 14. August 1928.)

1. Über das Ergostenon (mit H. Wasenegger).

In der II. Mitteilung über Ergosterin wurde gezeigt, daß das durch katalytische Hydrierung des Ergosterins mit Platinmohr und Wasserstoff normalerweise entstehende Hydrierungsprodukt kein total hydriertes Sterin ist, sondern daß in ihm noch eine Doppelbindung enthalten ist, eine Tatsache, die in dem Namen *α-Ergostenol* zum Ausdruck gebracht wurde.

In derselben Arbeit konnten auch die den total hydrierten Sterinen entsprechenden Ketone erhalten werden, so z. B. konnten wir das *allo-α-Ergostanol* durch Chromsäure in Eisessiglösung überführen in das *allo-α-Ergostanon.* Dies veranlaßte uns, die dort angewandte Oxydationsmethode auch auf das partiell hydrierte *α-Ergostenol* zu übertragen. Maßgebend für diese Arbeitsrichtung war vor allem auch die Erwägung, daß das zu erwartende *α-Ergostenon* vielleicht die Möglichkeit gab, etwas über die Stellung der einen, von der Hydrierung normalerweise schlecht zu erfassenden Doppelbindung in bezug auf die CO-Gruppe etwas zu sagen. Unsere Bemühungen waren nach dieser Richtung von Erfolg. Durch Oxydation des *α-Ergostenols* mit Chromsäure und Eisessig bei etwa 65° erhielten wir das bei 130—131° schmelzende, gut krystallisierte *α-Ergostenon* und charakterisierten es in der üblichen Weise durch Analyse, Oxim, Ketazin. Bei der katalytischen Hydrierung des *α-Ergostenons* erhält man der Hauptsache nach *α-Ergostenol* zurück; die eine Doppelbindung bleibt also auch hierbei

[1] I. A. 452, 34 (1927); II. A. 460, 212 (1928).

Digitized by Google

völlig intakt. Auf Grund dieses Verhaltens kann man wohl mit ziemlicher Sicherheit schließen, daß sich die Doppelbindung keinesfalls in α,β-Stellung zur CO-Gruppe befindet, denn bei der Reaktionsfähigkeit derartiger α,β-ständiger Doppelbindungen wäre sie wohl bei der katalytischen Hydrierung mit erfaßt worden; die Doppelbindung muß daher von der CO-Gruppe weiter entfernt sein. Nun ergaben weitere zur genaueren Festlegung dieser Lückenbindung angestellte Versuche, daß sich in Nachbarstellung zur CO-Gruppe eine sehr reaktionsfähige Methylengruppe befindet. Das folgt vor allem aus der in der Kälte schon in kurzer Zeit eintretenden Kondensation des *α-Ergostenons* mit Benzaldehyd unter Bildung einer *Monobenzylidenverbindung.*

Diese hohe Beweglichkeit der Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe kann wohl nicht allein durch die nachbarständige CO-Gruppe bedingt sein; man geht wohl nicht fehl, wenn man die Reaktivität der CH_2-Gruppe auch auf den Einfluß der anschließenden Äthylenbindung zurückführt. Wir sind daher der Ansicht, daß die Äthylenbindung des *α-Ergostenons* sich in β,γ-Stellung von der CO-Gruppe befindet und von ihr durch eine CH_2-Gruppe getrennt ist, mithin im *α-Ergostenon* die Gruppierung:

Ia $-CO.CH_2.CH=CH-$ oder Ib $-CO.CH_2-\overset{|}{C}=CH-$

vorliegt, wobei die Frage, ob Doppelbindung und CO-Gruppe sich in einem Ring befinden (Ia) oder in zwei verschiedenen Ringen (Ib) noch offen gelassen werden muß.

Die eben erwähnte Auffassung von der gegenseitigen Stellung der CO-Gruppe zur Doppelbindung im *α-Ergostenon* wird aber noch gestützt durch das Ergebnis der Isomerisierung des Ketons unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff in absoluter Chloroformlösung. Behandelt man *α-Ergostenon* in dieser Weise, so geht es zum Teil in ein isomeres Keton, das *β-Ergostenon* über, das sich in seinen Eigenschaften (Schmelzpunkt, Krystallform, Schmelzpunkt der Derivate) deutlich von dem Ausgangsketon unterscheidet. In diesem neuen Keton ist die Doppelbindung gegen die CO-Gruppe

Digitized by Google

hin verschoben; die vorher angeschriebenen Gruppierungen Ia und Ib sind also übergegangen in IIa bzw. IIb:

IIa $-CO.CH=CH-CH_2$ oder IIb $-CO.CH=\overset{|}{C}-CH_2-$.

Wir schließen dies vor allem aus dem Verhalten bei der Hydrierung, wobei die für $2H_2$ berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen wird unter Bildung total hydrierter Sterine. Dabei entsteht der Hauptmenge nach das früher beschriebene *allo-α-Ergostanol.* Daneben findet man in geringer Menge ein zweites hydriertes Sterin, das bei etwa 170° schmilzt und dessen Entstehung durch die Bildung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms ohne weiteres vorauszusehen ist; ein vollkommen einheitliches Sterin konnten wir jedoch noch nicht fassen. Die auf Grund des Verhaltens bei der Hydrierung des *β-Ergostenons* geschlossene Verschiebung der Doppelbindung gegen die CO-Gruppe hin (Formel I ⟶ II) wird aber weiterhin gestützt durch die Tatsache, daß das *β-Ergostenon* unter vollkommen analogen Versuchsbedingungen mit Benzaldehyd kein Kondensationsprodukt liefert, das mithin die im *α-Ergostenon* vorhandene reaktionsfähige CH_2-Gruppe nicht mehr vorhanden ist.

Die Erkenntnis, daß die Isomerisierung des *α-Ergostenons* zum *β-Ergostenon* in der Verschiebung einer Doppelbindung gegen die CO-Gruppe hin besteht, läßt wohl mit Sicherheit die Übertragung dieses Vorgangs auf die unter denselben Bedingungen stattfindende Isomerisierung des *α-Ergostenols* zum *β-Ergostenol* zu.[1])

IIIa $-CHOH-CH_2-CH=CH- \longrightarrow -CHOH-CH=CH-CH_2-$
bzw.

IIIb $-CHOH-CH_2-\overset{|}{C}=CH- \longrightarrow -CHOH-CH=\overset{|}{C}-CH_2-$.

Dagegen muß der ebenfalls früher beschriebene Übergang von *Ergosterin* in *Isoergosterin*[1]) anders verlaufen; an dieser Isomerisierung sind jedenfalls die zwei weiteren in dem Ausgangssterin vorhandenen Doppelbindungen beteiligt, die

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

sich gemäß der früher geäußerten Ansicht in die begünstigte konjugierte Lage begeben, während die dritte Doppelbindung an ihrer ursprünglichen Stelle verbleibt; dies folgt klar aus dem Ergebnis der Hydrierung des *Isoergosterins*, die unter Aufnahme von $2H_2$ zum *α-Ergostenol* führt, wobei die dritte Doppelbindung intakt bleibt.

Bei der Oxydation des *α-Ergostenols* mit Chromsäure in Eisessig entsteht noch eine zweite neutrale Verbindung, die bei 219—221° schmilzt und deren Analysenergebnis auf die Formel $C_{26}H_{42}O_3$ hinweist.

Die Überführung des *α-Ergostenols* in das *α-Ergostenon* ist ferner von einer oxydativen Ringöffnung begleitet, was sich in dem Auftreten saurer Produkte zu erkennen gibt. Wir konnten sie aber bis jetzt nicht krystallisiert erhalten. Gerade die Reindarstellung dieser Säuren wäre aber für die Konstitutionsaufklärung von besonderer Bedeutung, da durch ihre Festlegung die Frage, ob OH-Gruppe und Doppelbindung im *α-Ergostenol* und rückwirkend auch im *Ergosterin* in demselben Ring oder getrennt stehen, dadurch der Lösung näher gebracht werden könnte.

2. Über die Stellung der Hydroxylgruppe im Ergosterin (mit A. Detzel).

Als eine der vordringlichsten Arbeiten erschien uns ferner die Ermittlung der Stellung der Hydroxylgruppe. Als Ausgangspunkt zur Klärung dieser Frage wählten wir das *allo-α-Ergostanol*, das wir auf dem in der ersten Arbeit[1]) beschriebenen Weg stets glatt erhielten. In den Arbeiten der Cholesterin- und Gallensäurereihe war der einzuschlagende Weg schon vorgeschrieben. Bei der Oxydation des *allo-α-Ergostanols* zum *allo-α-Ergostanon*[2]) entsteht als Nebenprodukt eine bisher noch nicht beschriebene Dicarbonsäure vom Schmelzp. 217—219°, deren Ausbeute durch etwas energischere Bedingungen (vgl. experimentellen Teil) noch gesteigert werden kann. Daraus folgt, daß die CHOH-Gruppe auch im *Ergosterin ringständig* ist und daß mithin

[1]) A. 452, 44 (1927). [2]) A. 460, 224 (1928).

Digitized by Google

das Hefesterin in dieser Beziehung keine Besonderheit darstellt. Die schön krystallisierte Dicarbonsäure haben wir durch Analyse, Methylester genauer festgelegt.

Wir haben uns aber mit der Feststellung der Ringständigkeit der CHOH-Gruppe nicht benügt, sondern auch die Größe des Ringes zu ermitteln versucht; auch hier konnten wir uns wieder auf die in der Literatur schon bekannten Methoden stützen.

Zu diesem Zweck wurde die zur Konstanz getrocknete Dicarbonsäure bei 260—270° der *Brenzreaktion* unterworfen und die dabei erfolgende Abspaltung quantitativ verfolgt. Schon die Abspaltung von nahezu 1 Mol. CO_2 und 1 Mol. H_2O wies darauf hin, daß ein *cyclisches Keton* entstanden war, was durch die ohne besondere Schwierigkeiten durchzuführende Isolierung desselben bestätigt wurde. Es schmilzt bei 125—126° und ist, soweit wir feststellen konnten, verschieden von den bisher bei ähnlichen Reaktionen erhaltenen Ketonen, wie folgende kurze Zusammenstellung der wichtigsten Isomeren zeigt.

Hydriertes Sterin	Dicarbonsäure: $C_{27}H_{46}O_4$	Keton: $C_{26}H_{44}O$
β-Cholestanol [1]), Schmelzp. 142°	Schmelzp. 196° [2])	Schmelzp. 100° [3])
Koprosterin „ 101—102°	„ 249° [4])	„ 73° [5])
Sitostanol „ 137°	„ 225—227° [6])	„ 112° [6])
allo-α-Ergostanol „ 145°	„ 217—219°	„ 125°

Mit der eben geschilderten Reaktionsfolge steht fest, daß sich die sekundäre Alkoholgruppe im Ergosterin wie in den übrigen Sterinen in einem Sechsring steht, nachdem die Annahme eines größeren Ringes aus Analogiegründen wohl mit Sicherheit ausscheidet.

Bei der Darstellung der Dicarbonsäure aus *allo-α-Ergostanol* erhielten wir die entsprechenden Mengen *allo-α-Er-*

[1]) B. 41, 2199 (1908).
[2]) B. 47, 2387 (1914).
[3]) B. 52, 166 (1919).
[4]) Bioch. Journ. 7, 590.
[5]) B. 52, 715 (1919).
[6]) H. 101, 223 (1918).

Digitized by Google

gostanon als Nebenprodukt. Wir haben einen Teil des anfallenden Ketons der katalytischen Reduktion unterworfen. Sie führt zum Teil zum *allo-α-Ergostanol* zurück, zum beträchtlichen Teil erhält man jedoch ein durch Digitonin *nicht fällbares*, einheitliches Sterin vom Schmelzp. 206—207°.[1]) Sein Acetylderivat schmilzt bei 145°, also bei derselben Temperatur wie das Acetat des *allo-α*-Ergostanols. Eine Umlagerung bei der Acetylierung hat jedoch nicht stattgefunden, denn durch Verseifung erhält man das Sterin mit Schmelzp. 206—207° wieder zurück.

3. Krystallisierte Oxydationsprodukte aus Ergosterin (mit A. Fröhlich).

Die Versuche, aus *Ergosterin* direkt Produkte des oxydativen Abbaus zu fassen, hatten bis jetzt der Hauptsache nach nur zu undefinierbaren, nicht krystallisierten Produkten geführt; daran ändert auch die Tatsache nichts, daß wir in unserer ersten Arbeit[2]) in winziger Menge eine neutrale Verbindung vom Schmelzp. 218—220° gelegentlich isolieren konnten. Auch in der Literatur sind Angaben vorhanden, die auf zufällige Erfolge in dieser Richtung hinweisen; so hat Takeo Ikeguchi[3]) durch Oxydation seines aus Pilzen isolierten Mykosterins (das seinen Eigenschaften nach identisch mit Ergosterin ist) durch Oxydation mit Chromsäure ein neutrales krystallisiertes Produkt vom Schmelzpunkt 188—189° erhalten.

Unsere weiteren Bemühungen hatten nunmehr besseren Erfolg. Wenn man *Ergosterin* in Hexahydrotoluollösung durch Schütteln mit Permanganatlösung in der Kälte behandelt, so erhält man regelmäßig und in guter Ausbeute ein schön krystallisiertes Oxydationsprodukt. Trotzdem bis jetzt dieses Produkt in seiner Konstitution nicht restlos

---

[1]) Anm. bei der Korrektur: Das Sterin ist unbestrahlt und bestrahlt antirachitisch unwirksam.

[2]) B. 452, 34 (1927). [3]) C. 1920, III, 668.

Digitized by Google

klar gestellt werden konnte, veröffentlichen wir unsere bisherigen Versuchsergebnisse in der Meinung, daß die hier gewonnenen Resultate vielleicht später für die Ermittlung der Ergosterin-Konstitution verwertet werden können.

Das unter obigen Bedingungen erhaltene Oxydationsprodukt ist eine in Blättchen krystallisierende, neutrale Verbindung vom Schmelzp. 199—201°, deren Analyse auf $C_{26}H_{42(40)}O_4$ stimmt; eine Carbonylgruppe konnten wir nicht nachweisen, auch ein Lacton liegt nicht vor. Dagegen bildet sie ein *Diacetyl-Derivat* und ein besonders schön krystallisiertes und absolut scharf schmelzendes *Di-p-nitrobenzoyl-Derivat* vom Schmelzp. 197°, bei dessen Bildung jedoch ein Mol. Wasser abgespalten wurde, und dem mithin die Formel $C_{40}H_{46(44)}O_9N_2 = C_{26}H_{38(36)}O_3(CO.C_6H_4NO_2)_2$ zukommt.

Durch Verseifung dieses Di-p-nitrobenzoyl-Derivates läßt sich auch die ihm zugrundeliegende, um ein H_2O ärmere Verbindung $C_{26}H_{40(38)}O_3$ vom Schmelzp. 217—218° rein gewinnen. Dieses Produkt enthält auf Grund der Wasserstoffaufnahme bei der Hydrierung mit Platinmohr vier Doppelbindungen. In Übereinstimmung damit nimmt das ursprüngliche Oxydationsprodukt in Eisessig die $3H_2$ entsprechende Wasserstoffmenge auf. Da aber die Hydrierung nur in Eisessig glatt vor sich geht, wird hierbei anscheinend ebenfalls 1 Mol. Wasser abgespalten, denn der erhaltenen Verbindung kommt die Formel $C_{26}H_{44}O_3$ zu.

Es ist auffallend, daß die Oxydationsprodukte des Ergosterins $C_{27}H_{42}O$, sowie die sich davon ableitenden Derivate nach den gut übereinstimmenden, in verschiedenen Instituten ausgeführten Analysen Zahlen liefern, die auf eine Formel mit C_{26} stimmen. Diese Tatsache wäre allenfalls leicht erklärlich, wenn das erhaltene Produkt saurer Natur, oder ein Lacton wäre. Immerhin haben wir uns eine Vorstellung gemacht, wie man sich die Entstehung eines um ein C-Atom ärmeren neutralen Oxydationsproduktes des Ergosterins denken könnte. Wir nehmen an, daß dabei die Hydroxylgruppe und zwei von den drei Doppelbindungen beteiligt sind, wie es durch folgende Formelreihe veranschaulicht ist:

Digitized by Google

$$C_{21}H_{34}\begin{cases}-CHOH-CH_2-CH=CH- \\ -CH=CH-\end{cases} + {}^3/_2O_2 \quad \begin{matrix}-CO-CHOH-CH=CH- \\ -CHOH-CHOH-\end{matrix} \quad +{}^1/_2O_2$$

$$\begin{matrix}-CO.CO-CH=CH- \\ -CHOH-CHOH-\end{matrix} \xrightarrow{\text{Umlagerung}} \begin{matrix}-C(OH).(COOH).CH=CH- \\ -CHOH-CHOH-\end{matrix} \quad -CO_2$$

$$\begin{matrix}-CHOH-CH=CH- \\ -CHOH-CHOH-\end{matrix} + O_2 \quad \begin{matrix}-CO-CHOH-CHOH \\ -CHOH-CHOH\end{matrix}\Big\} -H_2O = C_{26}H_{40}O_4.$$

Außer den Ergebnissen der Analysen stehen zweifellos eine Reihe von Tatsachen in guter Übereinstimmung mit obiger Annahme. So verbraucht der mit Formeln wiedergegebene Übergang eine 12 Wasserstoffatomen entsprechende Menge Oxydationsmittel, während wir stets die besten Ausbeuten bei Anwendung von 12,5 Wasserstoffatomen hatten. Die durch obiges Reaktionsschema abgeleitete Formel $C_{26}H_{40}O_4$ enthält 3OH-Gruppen, entsprechend den durch die Zerewitinoffbestimmung festgestellten drei aktiven Wasserstoffatomen; von diesen drei OH-Gruppen könnten sehr wohl zwei durch Acylreste ersetzbar sein. Trotzdem wird das Bild getrübt, durch unsere völlig negativen Versuche in dem Oxydationsprodukt eine Carbonylgruppe nachzuweisen, so daß wir obiges Reaktionsschema nur mit Vorbehalt wiedergeben. Immerhin erblicken wir in der Tatsache, daß die Oxydation des *Ergosterinacetats* zu einem Produkt mit C_{27} führt, eine Stütze obiger Annahme, da in diesem Fall die Oxydation nicht an der CHOH-Gruppe einsetzen kann, und somit die Benzilsäureumlagerung unmöglich wird.

Für diese Arbeit haben uns wieder die Firmen E. Merck in Darmstadt und I. G. Farbenindustrie, Werk Elberfeld, Ausgangsmaterial in großzügiger Weise zur Verfügung gestellt. Außerdem hat die Justus v. Liebig-Gesellschaft durch Zuweisung eines Stipendiums die Arbeiten gefördert. Wir bringen allen Spendern unsern besten Dank hierfür zum Ausdruck.

Versuche.

Über Ergostenon.

Die Gewinnung des *α-Ergostenols* erfolgte in der früher beschriebenen Weise; der Schmelzpunkt der Benzoylverbindung des *α-Er-*

Digitized by Google

gostenols ist 118—120° (nicht 130—131°, wie in unserer ersten Arbeit infolge eines Versehens angegeben wurde).

α-Ergostenon.

2 g *α-Ergostenol* werden bei 70° in Eisessig gelöst; im Verlauf von 1 Stunde läßt man bei dieser Temperatur eine Auflösung von 2 g Chromsäureanhydrid in 14 ccm Eisessig und 1 ccm Wasser zutropfen, hierauf hält man die Temperatur noch 1 Stunde bei 70°. Nach dem Erkalten wird das durch Zugabe von Wasser gefällte Reaktionsprodukt mit Äther aufgenommen. Der von saurem Bestandteile befreite Äther wird auf wenige Kubikzentimeter eingeengt und das *α-Ergostenon* durch Zugabe von Alkohol krystallisiert erhalten. Umkrystallisation aus Spiritus: Farblose Blättchen, aus Äther oder Eisessig Nadeln. Schmelzp. 131 bis 133°; Mischschmelzpunkt mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden *α-Ergostenol* bei 115°. Ausbeute im günstigsten Falle 1,1 g *α-Ergostenon*; bei größeren Ansätzen wird die Ausbeute erheblich schlechter.

4,334 mg Subst.: 13,370 mg CO_2, 4,585 mg H_2O.

$C_{27}H_{44}O$	Ber.	C 84,3	H 11,54
	Gef.	„ 84,1	„ 11,8.

Spez. Drehung: $[\alpha]_D = +38{,}8°$ ($\alpha = 2{,}41°$; $l = 1$, $c = 6{,}2$ in Chloroform).

Phenylhydrazon (Schmelzp. 127—128° unter Zersetzung) und *Oxim* sind schwer krystallisiert zu erhalten. Zur näheren Charakterisierung eignet sich am besten das *Ketazin*: aus Alkohol kleine Krystalldrusen. Schmelzp. 225° unter Braunfärbung.

7,137 mg Subst.: 0,236 ccm N_2 (21°, 719 mm).

$(C_{27}H_{44}N)_2$	Ber.	N 3,36	Gef. N 3,63.

Auch die krystallisierte Bisulfitverbindung wurde bisweilen zur Reindarstellung des Ketons verwendet.

Die gesammelten alkalischen Auszüge der Ätherlösung des *α-Ergostenons* ergaben beim Ansäuren ölige Produkte, die bis jetzt nicht krystallisiert erhalten werden konnten.

Bei restloser Aufarbeitung der alkoholischen Krystallisationsmutterlaugen wurde ein in Äther schwer löslicher

Digitized by Google

Körper isoliert, der nach vielen Krystallisationen schließlich in einheitlichen Nadeln vom Schmelzp. 219—221° erhalten wird. Der Analyse nach liegt in dem Körper eine Verbindung $C_{26}H_{42}O_3$ vor, was mit Rücksicht auf die in Teil III dieser Arbeit beschriebenen Produkte immerhin Beachtung verdient.

4,368 mg Subst.: 12,470 mg CO_2, 4,070 mg H_2O.

$C_{26}H_{42}O_3$	Ber.	C 77,76	H 10,4
	Gef.	„ 77,86	„ 10,4.

Benzyliden-α-Ergostenon: Wenn man eine alkoholische Lösung von 0,1 g *α-Ergostenon* mit wenigen Tropfen frisch destilliertem Benzaldehyd und 2 Tropfen Natriumäthylatlösung versetzt, so krystallisiert schon nach 1 Stunde die Benzylidenverbindung in Nadeln aus. Umkrystallisation aus Alkohol: Farblose, feine Nadeln, Schmelzp. 162°.

4,951 mg Subst.: 15,680 mg CO_2, 4,650 mg H_2O.

$C_{34}H_{48}O$	Ber.	C 86,5	H 10,2
	Gef.	„ 86,4	„ 10,5.

Hydrierung des α-Ergostenons. 0,5 g *α-Ergostenon* wurden in Äther oder Eisessiglösung mit Platinmohr unter Wasserstoff geschüttelt. Es wurde rasch die 1 Mol. H_2 entsprechende Wasserstoffmenge aufgenommen. Das isolierte Sterin entspricht nach 2 maliger Krystallisation aus Alkohol seinem Schmelzp. 130—131°, dem Schmelzpunkt seiner Acetylverbindung 110—112°, seiner Benzoylverbindung 118° nach vollkommen dem *α-Ergostenol*; nur der Drehwert ist etwas geringer.

$[\alpha]_D$ + 11,92° (α = + 0,78°, c = 6,54, l = 1, Chloroform), *α-Ergostenol* = + 17,86°.

Wir führen diese Differenz im Drehwert auf eine geringe, nicht abtrennbare Beimengung eines 2. Sterins zurück, das sich vermutlich durch die Stellung der OH-Gruppe vom *α-Ergostenol* unterscheidet.

β-Ergostenon.

In die absolute Chloroformlösung von *α-Ergostenon* wird unter Eiskühlung eine halbe Stunde ein lebhafter

Digitized by Google

Strom trocknen Chlorwasserstoffs eingeleitet. Man versetzt mit wenigen Kubikzentimetern Sprit und läßt in einer Krystallisierschale verdunsten. Die ausgeschiedenen farblosen Krystalle sind ein Gemisch von Ausgangsketon und *β-Ergostenon.* Die Trennung gelingt mit Eisessig, aus welchem sich das schwerer lösliche β-Keton beim Abkühlen zuerst ausscheidet. Zur völligen Reindarstellung muß noch mehrmals aus Sprit umkrystallisiert werden. Mikroskopisch kleine Nadeln. Schmelzp. 149—151°.

4,530 mg Subst.: 13,975 mg CO_2, 4,755 mg H_2O.

$C_{27}H_{44}O$ Ber. C 84,3 H 11,5
Gef. „ 84,1 „ 11,7.

Spez. Drehung: $[\alpha]_D = +37{,}1°$ ($\alpha = +0{,}39°$, $c = 1{,}051$, $l = 1$, $CHCl_3$).

Das in farblosen Blättchen krystallisierende *Oxim* schmilzt bei 214—216°.

9,174 mg Subst.: 0,288 ccm N_2 (19°, 729 mm).

$C_{27}H_{45}NO$ Ber. N 3,5 Gef. N 3,5.

Aus dem *β-Ergostenon* konnte mit Benzaldehyd unter denselben Bedingungen, wie bei *α-Ergostenon* beschrieben, kein Kondensationsprodukt erhalten werden.

Oxydation des allo-α-Ergostanols zum allo-α-Ergostanon und zur Dicarbonsäure $C_{27}H_{46}O_4$.

4 g *allo-α-Ergostanol* werden bei 90° in 150 ccm Eisessig gelöst. Dazu läßt man bei dieser Temperatur eine Auflösung von 4 g Chromtrioxyd in einer Mischung von 3 ccm Wasser und 32 ccm Eisessig im Verlaufe einer Stunde unter Turbinieren zutropfen. Nachdem man das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 90° gehalten hat, verdünnt man mit demselben Volumen Wasser und nimmt mit Äther auf. Durch mehrfaches Ausschütteln mit Sodalösung wird in eine Neutral- und Säurefraktion getrennt. Die Aufarbeitung des Neutralteiles auf Keton erfolgt nach der früher[1]) gegebenen Vorschrift. Ausbeute 34 Proc. d. Th.

Die die Säure enthaltende Sodalösung wird nach dem

[1]) A. **460**, 224 (1928).

Digitized by Google

Ansäuern mit Äther aufgenommen; nach Verdampfen desselben krystallisiert die Dicarbonsäure sofort aus. Sie ist nach 1maliger Krystallisation aus Eisessig analysenrein. Schmelzp. 217—219°. Ausbeute 26 Proc. d. Th.

Zur Analyse wurde bei 120° im Vakuum getrocknet.

4,552 mg Subst.: 12,470 mg CO_2, 4,335 mg H_2O.

$C_{27}H_{46}O_4$	Ber.	C 74,59	H 10,67
	Gef.	„ 74,71	„ 10,66.

Optische Drehung: $[\alpha]_D = +22{,}8°$ ($\alpha = +0{,}4°$, $c = 1{,}754$, $l = 1$, $CHCl_3$).

Dimethylester. Durch Veresterung mit absolut-methylalkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler. Aus Methylalkohol öfters umkrystallisiert, farblose Nadeln, Schmelzpunkt 81—83°.

Zur Analyse wurde bei 60° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

4,991 mg Subst.: 13,815 mg CO_2, 5,040 mg H_2O.

$C_{29}H_{50}O_4$	Ber.	C 75,26	H 10,90
	Gef.	„ 75,49	„ 11,3.

Der Ester ist alkaliunlöslich; es liegt somit der Dimethylester vor. Dem Veresterungsversuch ging ein Vorversuch voraus, der den Zweck hatte zu prüfen, ob die Dicarbonsäure durch Chlorwasserstoff eine Isomerisierung erleidet. Sie blieb jedoch in Chloroformlösung unter diesen Bedingungen unverändert.

Keton $C_{26}H_{44}O$.

Zur quantitativen Verfolgung der Abspaltungsprodukte bedienten wir uns im wesentlichen des Verfahrens von G. O. J. Lunde.[1]) An Stelle des Schwertkolbens verwendeten wir jedoch ein zweckentsprechend gebogenes Mikroverbrennungsrohr und führten die Substanz in Form einer Pastille ein.

33,240 mg Subst. spalteten bei 260—265° in $1^1/_2$ Stunden 2,82 mg CO_2, 1,750 mg H_2O ab.

Für 1 Mol. CO_2 u. 1 Mol. H_2O	Ber.	CO_2 10,13	H_2O 4,15
	Gef.	„ 8,48	„ 4,41.

Zur *präparativen Gewinnung* erhitzt man die Dicarbonsäure in Ansätzen von etwa 0,2 g in der gleichen Apparatur

[1]) G. O. J. Lunde, Die quantitative Verfolgung der Blancschen Reaktion. Diss. Freiburg i. Br. 1925.

Digitized by Google

3 Stunden auf 265°. Den Rückstand löst man mit Äther heraus und krystallisiert aus Methylalkohol um. Zu Büscheln vereinigte Nadeln. Schmelzp. 125—126°. Ausbeute 71 Proc. d. Th.

Zur Analyse wurde bei 100—110° im Vakuum getrocknet.

4,679 mg Subst.: 14,355 mg CO_2, 5,140 mg H_2O.

$C_{26}H_{44}O$	Ber.	C 83,79	H 11,91
	Gef.	„ 83,67	„ 12,29.

Optische Drehung: $[\alpha]_D = +107{,}7°$ ($\alpha = +0{,}94°$, $l = 0{,}3$, $c = 2{,}91$, $CHCl_3$).

Oxim. Aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert mikroskopisch feine Nadeln. Schmelzp. 215—216°.

3,687 mg Subst.: 0,132 ccm N_2 (22°, 723 mm).

$C_{26}H_{45}NO$ Ber. N 3,62 Gef. N 3,94.

Hydrierung des allo-α-Ergostanons.

Schüttelt man das *allo-α-Ergostanon* in ätherischer Lösung mit Platin unter Wasserstoff, so wird 1 Mol. H_2 aufgenommen. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels bleibt ein Gemisch isomerer Sterine zurück. Die Trennung desselben gelang (nach anfänglichen mühsamen und verlustreichen Krystallisationsversuchen) leicht auf Grund der Feststellung, daß das eine Sterin durch Digitonin nicht gefällt wird. Die Mutterlauge des Digitonin-Niederschlages wird zur Trockne verdampft und dem Gemisch das nicht gefällte Sterin durch kalten Äther entzogen. Aus Methylalkohol büschelförmige, gebogene Nadeln. Schmelzp. 206—207°.

Optische Drehung: $[\alpha]_D = +4{,}04°$ ($\alpha = +0{,}17°$, $c = 4{,}21$, $l = 0{,}3$, $CHCl_3$).

Acetylderivat: aus Eisessig Blättchen. Schmelzp. 144—145°. Durch Verseifung desselben erhält man das Ausgangssterin zurück.

Der hohe Schmelzpunkt des Sterins veranlaßte uns zu prüfen, ob in der Verbindung vielleicht das Pinakon vorliegt. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast sprach jedoch eindeutig dagegen.

4,2 mg Subst. in 70,3 mg Campher (Schmelzp. 176,25°) gaben eine Depression von 6,25°.

$C_{27}H_{48}O$ Ber. Mol.-Gew. 388 Gef. 402.

Aus der Digitoninfällung kann durch 12stündige Ex-

Digitized by Google

traktion mit Xylol das *allo-α-Ergostanol* vom richtigen Schmelzpunkt isoliert werden.

Das *allo-α-Ergostanon* erweist sich Oxydationsmitteln gegenüber als sehr widerstandsfähig, worauf schon in einer früheren Arbeit hingewiesen wurde. Chromtrioxyd in siedendem Eisessig, Kaliumpermanganat in Aceton verändern es nicht. Oxydation mit rauchender Salpetersäure lieferte neben etwas verunreinigtem Ausgangsmaterial saure Produkte, die aber nicht zum Krystallisieren zu bringen waren.

Darstellung des Oxydationsproduktes $C_{26}H_{42(40)}O_4$.

3,82 g (0,01 Mol.) *Ergosterin* werden in 75 ccm Hexahydrotoluol heiß gelöst und mit 125 ccm $^n/_1$-Kaliumpermanganatlösung (12,5 H) 12 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach Entfernung des Braunsteines mit Natriumbisulfit wird die Reaktionsmasse mit 1 Liter Äther ausgeschüttelt. Das Oxydationsprodukt bleibt als Äther schwer löslich zum größten Teil zurück und wird aus Sprit umkrystallisiert. Aus der Ätherlösung wird nach Abtrennung der sauren Bestandteile mit Soda (siehe später) eine weitere Menge Oxydationsprodukt erhalten. Farblose Blättchen, nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol. Schmelzp. 199—201°.

Zur Analyse wurde bei 120° im Vakuum getrocknet.

4,525 mg Subst.: 12,335 mg CO_2, 4,09 mg H_2O. — 4,439 mg Subst.: 12,180 mg CO_2, 4,13 mg H_2O. — 5,071 mg Subst.: 14,005 mg CO_2, 4,73 mg H_2O.

$C_{26}H_{42}O_4$	Ber.	C 74,57	H 10,04
$C_{26}H_{40}O_4$		„ 75,0	„ 9,7
	Gef.	„ 74,4, 74,8, 75,3	„ 10,1, 10,4, 10,4.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff:

0,1224 g Subst.: 23,5 ccm Gas (714—16 mm, 22°).

Für drei aktive H Ber. 0,717 Gef. 0,733.

Optische Drehung: $[\alpha]_D = -24{,}4°$ ($\alpha = -0{,}51°$, $c = 2{,}088$, $l = 1$, Chloroform).

Unterschichtet man die Chloroformlösung des Oxydationsproduktes mit konz. Schwefelsäure, so wird diese rotviolett, das Chloroform blaugrün gefärbt; ebenso geht der Körper

Digitized by Google

beim Übergießen mit Chloracetylchlorid mit intensiv violetter Farbe in Lösung. Letztere Reaktion gibt reines Ergosterin nur sehr schwach. Beim Kochen mit alkoholischem Kali wird das Oxydationsprodukt nicht verändert.

Der Sodaauszug der ätherischen Lösung (siehe vorher) wurde mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein braunes Öl, das bei 16 mm Druck destilliert wurde, wobei bei 60° ein farbloses, nach Valeriansäure riechendes Öl in geringer Menge überging. Der über 60° siedende Anteil zeigte bereits Zersetzungserscheinungen. Die destillierte Säure siedet bei gewöhnlichem Druck bei 187° (Siedepunkt der n-Valeriansäure 187°) und bildet ein schwer lösliches Kaliumsalz. Der Schmelzpunkt des Amids konnte auf 85—91° gebracht werden. Reines n-Valeriansäureamid schmilzt bei 100—104°. Wegen zu geringer Menge konnten wir die Identifizierung nicht mehr vollkommen zum Abschluß bringen.

Das Acetylderivat der Verbindung $C_{26}H_{42(40)}O_4$ wurde in absolutem Pyridin mit Acetylchlorid dargestellt. Der Schmelzpunkt des aus Alkohol wiederholt umkrystallisierten Acetylderivates ist nicht völlig scharf 148—152°. Wir führen dies darauf zurück, daß zum kleinen Teil bei der Darstellung Wasser abgespalten wird. Durch Verseifung wird der Ausgangskörper nach vielfacher Krystallisation aus Alkohol rein zurückerhalten.

Zur Analyse wurde bei 90° im Vakuum getrocknet.

5,10 mg Subst.: 13,425 mg CO_2, 4,365 mg H_2O.

$C_{26}H_{40}O_4(CO\cdot CH_3)_2$	Ber. C 71,78	H 9,2
$C_{26}H_{38}O_4(CO\cdot CH_3)_2$	„ 72,1	„ 8,8
	Gef. „ 71,79	„ 9,25.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff:

0,0616 g Subst.: 5,4 ccm Gas (710—16 mm, 22°).

Für ein aktives H	Ber. 0,204	Gef. 0,333.

Optische Drehung: $[\alpha]_D = +5{,}46°$ ($\alpha = +0{,}13°$, $c = 2{,}382$, $l = 1$, Chloroform).

Di-p-nitrobenzoyl-Derivat des Körpers $C_{26}H_{42(40)}O_4$.

0,5 g Substanz werden in 8 ccm absolutem Pyridin gelöst und mit 0,57 g p-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem kochenden Wasserbad wird auf Eis gegossen und filtriert; der Rückstand aus pyridin-

Digitized by Google

haltigem Sprit umkrystallisiert. Farblose, in Alkohol unlösliche Nadeln. Schmelzp. 197° u. Zers.

Zur Analyse wurde bei 120° im Vakuum getrocknet.

4,832 mg Subst.: 12,215 mg CO_2, 2,970 mg H_2O. — 4,705 mg Subst.: 11,960 mg CO_2, 2,995 mg H_2O. — 3,597 mg Subst.: 0,140 ccm N_2 (22°, 710 mm). — 3,630 mg Subst.: 0,140 ccm N_2 (15°, 719 mm).

$C_{40}H_{46}O_9N_2$	Ber.	C 68,8	H 6,65	N 4,01
$C_{40}H_{44}O_9N_2$		„ 69,0	„ 6,4	„ 4,02
	Gef.	„ 68,94, 69,33	„ 6,88, 7,12	„ 4,21, 4,21.

Verbindung $C_{26}H_{40(38)}O_3$.

Durch Verseifung des *Di-p-nitrobenzoyl-Derivates* mit 5-proc. alkoholischer Kalilauge. Aus Alkohol lange, farblose Nadeln. Schmelzp. 217—218°.

Zur Analyse wurde bei 120° im Vakuum getrocknet.

4,051 mg Subst.: 11,550 mg CO_2, 3,840 mg H_2O. — 5,110 mg Subst.: 14,650 mg CO_2, 4,670 mg H_2O.

$C_{26}H_{40}O_3$	Ber.	C 78,0	H 10,0
$C_{26}H_{38}O_3$		„ 78,3	„ 9,6
	Gef.	„ 77,8, 78,01	„ 10,6, 10,2.

Bei der katalytischen Hydrierung der eben erwähnten Verbindung in Eisessig nehmen 58 mg in 20 Minuten 14,5 ccm Wasserstoff auf. (Berechnet für $4\,H_2 = 14{,}0$ ccm) aus Alkohol farblose Blättchen. Schmelzp. 131—132°.

Katalytische Hydrierung der Verbindung $C_{26}H_{42(40)}O_4$.

Die Hydrierung wurde in Eisessig mit Platinmohr als Katalysator vorgenommen. 2 Doppelbindungen werden innerhalb 2 Stunden hydriert, daß 3. Mol. Wasserstoff wird erst nach 6—7 Stunden aufgenommen. Aufgenommene Menge für 1 g Substanz 175 ccm. Berechnet für 3 Doppelbindungen 168 ccm. Aus Alkohol farblose Blättchen. Schmelzp. 235 bis 238°.

Zur Analyse wurde bei 120° im Vakuum getrocknet.

5,596 mg Subst.: 15,930 mg CO_2, 5,62 mg H_2O. — 4,797 mg Subst.: 13,450 mg CO_2, 4,940 mg H_2O.

$C_{26}H_{44}O_3$	Ber.	C 77,15	H 10,98
$C_{26}H_{42}O_3$		„ 77,6	„ 10,5
	Gef.	„ 77,6, 76,5	„ 11,2, 11,5.

Digitized by Google

Die Hydrierung ist, nach dem Ergebnis der Analyse zu schließen, von einer Wasserabspaltung begleitet. Unterschichtet man die Chloroformlösung des Hydrierungsproduktes mit konz. Schwefelsäure, so färbt sich diese gelb, das Chloroform himbeerrot.

Di-p-nitrobenzoyl-Derivat wie oben dargestellt. Aus Pyridin und wenig Alkohol farblose Nadeln. Schmelzp. 242° u. Zers.

4,530 mg Subst. (bei 120° i. V. getr.): 0,160 ccm N_2 (20°, 728 mm).

$C_{26}H_{42}O_3(C_6H_4 \cdot NO_2CO)_2$ Ber. N 3,98 Gef. N 3,94.

Durch Verseifung des Di-p-nitrobenzoyl-Derivates mit 5-proc. alkoholischer Kalilauge erhält man das Ausgangsprodukt mit Schmelzpunkt 234—236° (Mischschmelzpunkt) zurück.

Durch analoge Oxydation des *Ergosterinacetats* erhielten wir bei manchen Versuchen ein aus Alkohol in Nadeln krystallisierendes Produkt vom Schmelzp. 174—175°. Der Analyse nach liegt die Verbindung $C_{27}H_{41}O_4 \cdot CO \cdot CH_3$ vor.

Ber.	C 73,67	H 9,39
Gef.	„ 74,2, 73,87, 73,48	„ 10,37, 9,96, 10,08.

3 Sauerstoffe der Verbindung sind locker gebunden; denn durch Verseifung erhält man Ergosterin. Da wir die Entstehungsbedingungen nicht genau festlegen konnten, begnügen wir uns mit diesem kurzen Hinweis.

[Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

Synthesen von Koproporphyrin I und II, sowie Mesoporphyrin II, V und XII[1]);

von *H. Fischer, H. Friedrich, W. Lamatsch* und *K. Morgenroth.*

[Eingelaufen am 13. August 1928.]

In früheren Arbeiten haben wir die Synthese des Koproporphyrins[2]) beschrieben. Aus ihr folgte die An-

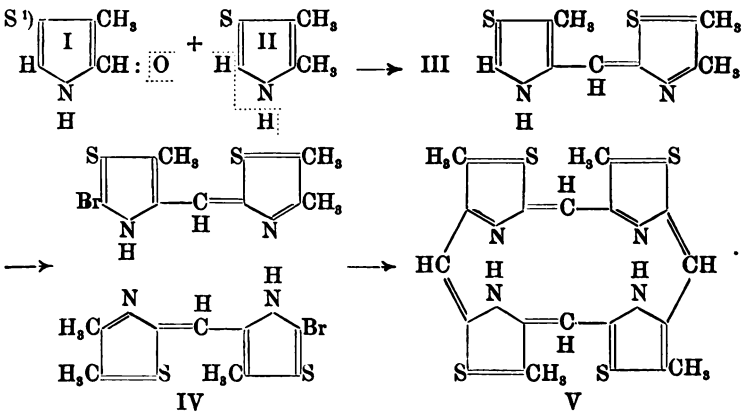
[1]) XVIII. Mitteilung über Porphyrin-Synthesen. XVII. A. **462**, 240 (1928). Nomenklatur der Porphyrine XXIII. Mitteilung. A. **459**, 62 (1927).

[2]) H. Fischer u. Andersag, A. **458**, 139 (1927).

Digitized by Google

ordnung der Seitenketten am Porphinkern im Sinne einer abwechselnden Anordnung von Methyl- und Propionsäureresten. Koproporphyrin ist also ein 1,3,5,7-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrapropionsäure-porphin (V). Es erschien uns wichtig, noch auf einem zweiten Weg die Synthese dieses Naturkörpers zu vollziehen.

Zu diesem Zwecke vereinigten wir den Aldehyd der Opsopyrrolcarbonsäure (I) mit Hämopyrrolcarbonsäure (II), die durch Synthese leicht zugänglich geworden ist, zum Methen III. Die Bromierung ergab dann das bromwasserstoffsaure Salz des Methens IV. Dieses mußte in der Bernsteinsäureschmelze genau so wie das gebromte Methen aus Kryptopyrrol-carbonsäure entsprechend folgendem Schema Koproporphyrin (V) geben. In der Tat verlief die Synthese in der Bernsteinsäureschmelze mit 25-proc. Ausbeute im gewünschten Sinne. Schmelz- und Mischschmelzpunkt mit synthetischem Koproporphyrinester, sowie natürlichem Koproporphyrinester ergab keine Depression. Somit ist auch durch eine zweite Synthese die Formel des Koproporphyrins im Sinne von V sichergestellt.



Als Darstellungsmethode ist das alte Verfahren aus dem gebromten Kryptopyrrol-carbonsäuremethen bei weitem vorzuziehen und wir beschreiben im experimentellen Teil

¹) S = CH_2—CH_2—COOH.

Digitized by Google

das Bernsteinsäure-Schmelzverfahren näher, das wir speziell für die Koproporphyrinsynthese ausgearbeitet haben und das sich ganz allgemein bewährt hat.

Natürlich haben wir auch andere Säuren als Schmelzmittel benützt; aus dem experimentellen Teil sind die Angaben näher zu ersehen. Die beste Ausbeute wurde mit *Weinsäure* erzielt, sie betrug 43 Proc. Ob sich das Weinsäureverfahren für die Darstellung in großem Maßstab bewährt, müssen weitere Versuche zeigen. Aus der Tabelle auf S. 158 geht hervor, daß Anwesenheit von Säure nicht unbedingt notwendig ist, die Reaktion gelingt auch mit Bernsteinsäureester, allerdings geht die Ausbeute dann erheblich herunter. Zusatz von Oxydationsmitteln hat bis jetzt keinerlei günstigen Einfluß ausgeübt, jedoch ist es sehr wesentlich, das bromwasserstoffsaure Salz der gebromten Methene zu verwenden, wie ja auch häufig bei der Porphyrinsynthese durch Zusatz von Bromwasserstoff die Ausbeute steigt. Um den Einfluß des Bromwasserstoffs[1]) im speziellen Fall der Koproporphyrinsynthese zu prüfen, haben wir versucht, das freie Methen der Kryptopyrrolcarbonsäure zu gewinnen.

Dies ist bis jetzt nicht gelungen, jedoch erhielten wir seinen Ester. Mit Methylalkohol–Bromwasserstoff läßt sich der Ester des bromierten Methens leicht erhalten und hieraus bekamen wir dann die schön krystallisierende Base. Zur Porphyrinbildung ist auch diese geeignet, aber die Ausbeute betrug mit Bernsteinsäure nur 3 Proc., mit Weinsäure 6 Proc., so daß aus diesen Zahlen schlagend der günstige Einfluß des Bromwasserstoffs hervorgeht.

Durch die Bernsteinsäureschmelze ist Koproporphyrin ein bequemes Ausgangsmaterial geworden und wir haben es zunächst dazu benützt, um die komplexen Eisensalze zu gewinnen. Das Acetat krystallisiert gut, ebenso das „Chlorhämin". Krystallisiert man das Chlorhämin aus Essigsäureanhydrid um, so wird das Halogen partiell abgespalten, das erhaltene Hämin krystallisiert prachtvoll. Bei der

[1]) A. 461, 234 (1928).

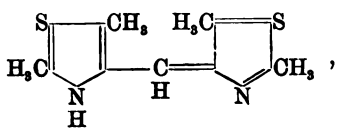
Digitized by Google

Analyse gab es noch keine ganz eindeutigen Zahlen; den Versuch hatten wir angesetzt, um ein Allo-koprohämin entsprechend Kuhns[1]) Allo-mesohämin zu erhalten. In Alkali löste sich das Präparat langsamer.

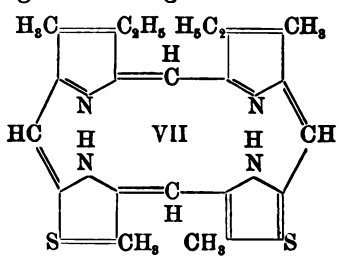
Weiter wurden gewonnen Mangan- und Zinksalz. Koproporphyrin gibt ein gut krystallisierendes Tetrahydrazid, das dem Curtiusschen Abbau unterzogen werden soll.

Besonders schön krystallisierte das Xanthoporphinogen aus Koproester, das wir sowohl aus synthetischem wie natürlichem Material mit übereinstimmenden Eigenschaften gewonnen haben. Der Xanthoporphinogenester läßt sich mit Natriumamalgam wieder in das ursprüngliche Porphyrin überführen. Auch die Xanthoporphinogensäure ist durch Verseifung aus dem Ester erhältlich. Auch sie läßt sich leicht wieder in Koproporphyrin zurückverwandeln, sowie in den Xanthoester. Die Untersuchung des Koproporphyrins wird weiter fortgesetzt.

Wir haben dann weiter das Mesoporphyrin XII[2]) (VII) synthethysiert und zwar auf folgendem Wege:



VI



VII

(2-Brom-3-methyl-4-äthylpyrryl)-(2-brom-3-methyl-4-äthyl-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat mußte mit dem Methen der Kryptopyrrolcarbonsäure VI das Porphyrin der angegebenen Konstitution geben. Das Methen aus Kryptopyrrolcarbonsäure läßt sich aus genannter Säure durch Einwirkung von Ameisensäure–Bromwasserstoffsäure als Bromhydrat leicht gewinnen. Die Gewinnung der freien Kryptopyrrolcarbonsäure ist jedoch aus der carbäthoxy-

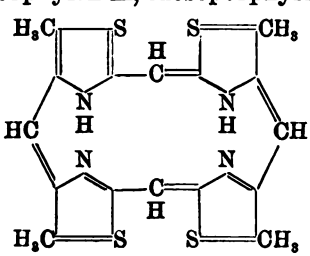
[1]) B. 61, 307 (1928).

[2]) Nomenklatur nach A. 459, 62 (1927). Die in Klammer gesetzte Ziffer bedeutet die Formelnummer dieser Abhandlung.

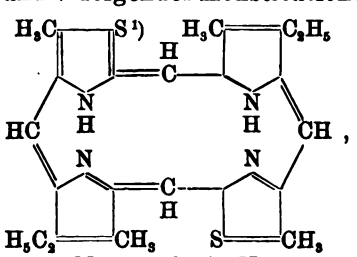
Digitized by Google

lierten Kryptopyrrolcarbonsäure umständlich. Hr. Morgenroth fand nun, daß die Isolierung der freien Kryptopyrrolcarbonsäure überflüssig ist. Wenn man die carbäthoxylierte Kryptopyrrolcarbonsäure mit Ameisensäure–Bromwasserstoff erhitzt, so tritt Alkohol- und Kohlensäure-Abspaltung ein und man erhält das Methen mit 70 Proc. Ausbeute in schön krystallisiertem Zustand. Analog läßt sich unter Verwendung von Chlorwasserstoffsäure das Chlorhydrat erhalten. Zur Erzielung einer guten Ausbeute an Mesoporphyrin XII ist es notwendig, einen schon oft angewandten Kunstgriff zu benützen, nämlich das Methen VI in den α-ständigen Methylgruppen zu bromieren. Dies gelingt in Eisessig leicht und es entsteht das in den beiden α-ständigen Methylgruppen bromierte Methen. In diesem sind die beiden α-ständigen Bromatome reaktionsfähig und wir erhielten mit Methylalkohol einen schön krystallisierten, eigelb gefärbten Körper vom Schmelzp. 167—168°, dessen Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. In der Bernsteinsäureschmelze reagierten nun die beiden gebromten Methene in guter Ausbeute unter Bildung von Mesoporphyrin XII, das als Methylester und Äthylester krystallisiert erhalten wurde. Kupfer- und Eisensalz krystallisieren schön, ebenso das freie Mesoporphyrin. Mesoporphyrin XII gibt ein schön krystallisiertes Chlorhydrat; auch Hämin und Kupfersalz wurden daraus gewonnen. Spektroskopisch sind Mesoporphyrin XII und seine Derivate identisch mit Mesoporphyrin IX und den übrigen.

Weiter berichten wir über die Synthese von Koproporphyrin II, Mesoporphyrin II und V folgender Konstitution:



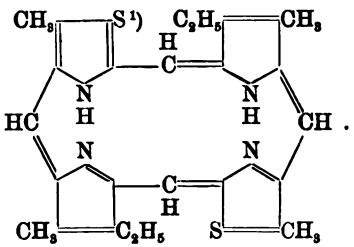
Koproporphyrin II



Mesoporphyrin II

[1]) S = CH_2CH_2COOH.

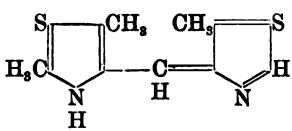
Digitized by Google



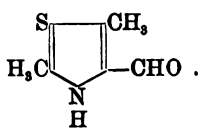
Mesoporphyrin V.

Koproporphyrin II entspricht im Bau Ätioporphyrin II; in ihm stehen je 2 Methylgruppen und je 2 Propionsäurereste benachbart und als Ausgangsmaterial für Koproporphyrin II, das wir schon auf viererlei Art[2]) synthetisiert haben, konnte als Ausgangsmaterial das Methen VIII dienen. Dieses in den Monobromkörper übergeführt, mußte bei der Bernsteinsäureschmelze Koproporphyrin II geben und aus der Bildung von Koproporphyrin II konnte rückwärts wieder ein Schluß auf die Konstitution des Methens VIII gezogen werden.

Den Aldehyd der Kryptopyrrolcarbonsäure der Konstitution IX haben wir umgesetzt mit Opsopyrrolcarbonsäure und dieser mußte das Methen VIII geben, wenn auch



VIII



IX

in diesem Fall die früher geschilderte Gesetzmäßigkeit[3]) zu Recht bestand, nämlich daß bei der Opsopyrrolcarbonsäure der Eintritt in Nachbarstellung zur Methylgruppe erfolgt. Methenbildung trat in der Tat glatt ein; die Bromierung des Methens gelang in Eisessig in üblicher Weise und in der Bernsteinsäureschmelze entstand in der Tat Koproporphyrin II, das als Tetramethylester isoliert

[1]) Vgl. Anm. auf vorhergehender Seite.

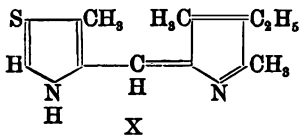
[2]) H. Fischer u. Andersag, A. 450, 201 (1926); A. 458, 139 (1927); H. Fischer u. Lamatsch, A. 462, 240 (1928).

[3]) H. Fischer u. Treibs, B. 60, 377 (1927); H. Fischer u. Lamatsch, A. 462, 240 (1928).

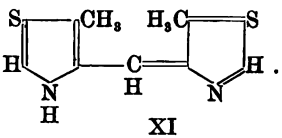
Digitized by Google

wurde und im Mischschmelzpunkt mit dem früher beschriebenen keinerlei Depression gab. Damit folgt die Richtigkeit der Konstitutionsauffassung für Methen VIII in obigem Sinne.

Das eben geschilderte Prinzip der Koproporphyrinsynthese mußte auch für die Synthese des Mesoporphyrins V [1]) anwendbar sein. Als Ausgangsmaterial konnte das Methen X dienen:



X



XI

Dieses ist erhältlich aus Opsopyrrolcarbonsäure-aldehyd und Kryptopyrrol. Das erhaltene Methen erwies sich als nicht einheitlich. Zweierlei Krystallformen wurden beobachtet und auch die Analyse ergab keine stimmenden Zahlen. Die Komplikation ist hier dadurch bedingt, daß der Opsopyrrolcarbonsäure-aldehyd mit sich selbst reagieren kann unter Bildung des Methens der Opsopyrrolcarbonsäure mit zwei freien Methingruppen. Um diese Anschauung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, haben wir das Methengemisch mit dem zweifach in den α-ständigen Methylgruppen bromierten Kryptopyrrolcarbonsäure-methen VI der Bernsteinsäureschmelze unterworfen und erhielten Koproporphyrin II. Hierdurch ist der Beweis geliefert, daß das Gemisch tatsächlich das Methen der Opsopyrrolcarbonsäure XI enthielt, das bei der Synthese zum Mesoporphyrin V nicht stören konnte, weil es mit dem Monobromkörper aus X nicht unter Porphyrinbildung reagieren kann, denn es fehlt das zum Ringschluß notwendige zweite Kohlenstoffatom. Bei der Bromierung mit einem Mol Brom wurde überraschenderweise ein einheitlicher Bromkörper erhalten; Methen XI, das sehr leicht löslich ist, bleibt offenbar in der Mutterlauge. Angesichts seiner Unbeständigkeit war es nicht zu isolieren. Die Brombestimmung stimmte gut auf den Monobromkörper des Methens X. Die Bernstein-

[1]) Vgl. Anm. 2 auf S. 150.

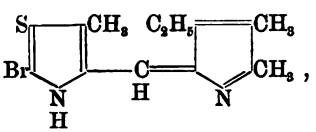
Digitized by Google

säureschmelze gab mit etwa 20-proc. Ausbeute das Mesoporphyrin V, das als Dimethylester gut krystallisierte. Der Dimethylester stimmt im spektroskopischen Befund mit den früher synthetisierten Estern überein.

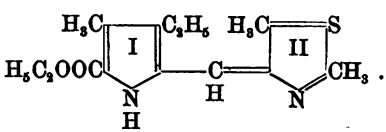
Zur weiteren Charakterisierung wurde das komplexe Eisen- und Kupfersalz gewonnen.

Mesoporphyrin V synthetisierten wir nochmals durch neue Synthese des eben beschriebenen Methens X aus Kryptopyrrolaldehyd und Opsopyrrolcarbonsäure. Die Umsetzungen wurden in der Kälte vorgenommen und demgemäß entstand nunmehr Methen X einheitlich krystallisiert; bei der Bromierung entstand aus ihm der Monobromkörper in guter Ausbeute. Leider besaß er, ebensowenig wie der oben beschriebene, einen Schmelzpunkt, so daß die Mischprobe nicht gemacht werden konnte. In der Bernsteinsäureschmelze gab das Methen wieder Mesoporphyrin V, das als Dimethylester gut krystallisierte und im Mischschmelzpunkt mit dem oben genannten keine Depression gab. Die Synthese von Mesoporphyrin V ist also eindeutig durchgeführt.

Weiterhin gingen wir Mesoporphyrin II an. Dieses mußte zugänglich sein über das gebromte Methen XII



XII



XIII

Aus Opsopyrrolcarbonsäure-aldehyd und Hämopyrrol mußte das zugrunde liegende Methen erhältlich sein. Hier trat wieder dieselbe Komplikation ein, wie oben beschrieben; es entstand ein Gemisch zweier Methene, wie durch die Bernsteinsäureschmelze mit dem zweifach gebromten Methen der Kryptopyrrolcarbonsäure bewiesen wurde, wobei wieder Koproporphyrin II entstand. Es war also das Methen der Opsopyrrolcarbonsäure im Gemisch enthalten, das aber bei der weiteren Synthese zu Mesoporphyrin II aus den oben angegebenen Gründen nicht stören konnte. Wir haben des-

Digitized by Google

wegen die Bromierung durchgeführt und den Bromkörper der Bernsteinsäureschmelze unterworfen; es entstand ein als Ester schön krystallisierendes Porphyrin vom Schmelzpunkt 233°. Von dem Porphyrin wurde Hämin und Kupfersalz gewonnen, die gut krystallisierten. Spektroskopisch war auch dieses Porphyrin und seine Derivate mit den übrigen Mesoporphyrinen identisch.

Methen XII mußte durch denselben Kunstgriff wie vorhin aus Hämopyrrolaldehyd und Opsopyrrolcarbonsäure und durch nachträgliche Bromierung rein zugänglich sein. In der Tat wurde durch Umsetzung des Hämopyrrolaldehyds mit Opsopyrrolcarbonsäure in der Kälte ein einheitliches Methen als bromwasserstoffsaures Salz erhalten. Durch Bromierung wurde hieraus das bromwasserstoffsaure Salz von Methen XII gewonnen, daß in der Bernsteinsäureschmelze nun, in allerdings schlechter Ausbeute, Mesoporphyrin II ergab.

Beim Bis-(3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrryl)-methan hatten wir bei der Behandlung mit Alkali Porphyrin[1]) erhalten und da diese alkalische Synthese auf jeden Fall auch in bezug auf die Entstehungsmöglichkeit der Chlorophyllporphyrine Interesse hatte, haben wir sie auf das carbäthoxylierte Methen XIII übertragen. Wir haben das Methen nach der Willstätterschen Vorschrift der Gewinnung von Pyrroporphyrin mit Kaliummethylat auf 210° erhitzt; es entstanden beträchtliche Mengen von Porphyrin und zwar neben basischem Porphyrin saures Porphyrin, dessen Analysen noch am besten auf eine Monocarbonsäure stimmten. Daß basisches Porphyrin dabei entsteht, erscheint verständlich, es erklärt sich zwanglos aus dem Bruch des Moleküls in der Methingruppe. Die Bildung der Monocarbonsäure kann aber nur so erfolgt sein, daß die α-ständige Methylgruppe in II der Formel XIII irgendwie mit in Reaktion gezogen ist. Wir halten es auch wohl für möglich, daß zuerst Mesoporphyrin II sich gebildet hat und dieses nun decarboxyliert wurde. Die alkalische Por-

[1]) H. Fischer u. Halbig, A. 450, 152 (1926).

Digitized by Google

phyrinbildung aus carbäthoxylierten Methenen sowie Versuche, die isomeren Mesoporphyrine durch Alkoholate zu decarboxylieren, werden systematisch fortgesetzt. Carbäthoxylierte Kryptopyrrolcarbonsäure gab bei analoger Behandlung kein Porphyrin. Bilirubin und Mesobilirubinogen verhielten sich auch negativ, nur etwas Xanthobilirubinsäure konnte in Bestätigung früherer Versuche isoliert werden.

Weiter beschreiben wir noch einige Derivate der Opsopyrrolcarbonsäure, das *3-Propionsäure-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol,* das durch Brenzreaktion aus der früher beschriebenen Carbonsäure leicht erhältlich ist. Daß dem Körper die angenommene Konstitution zukommt, wurde bewiesen durch Einführung des Formylrestes, der in mäßiger Ausbeute die Aldehydcarbonsäure der Opsopyrrolcarbonsäure gab, die wir vor kurzem durch Chromsäure-Oxydation[1]) und Verseifung aus bromierten Kryptopyrrolcarbonsäurecarbäthoxypyrrol erhalten hatten.

Endlich haben wir noch die α-α'-Dicarbäthoxyverbindung der Opsopyrrolcarbonsäure isoliert durch Behandlung des Trichlor- bzw. Dichlor-bromderivates der carbäthoxylierten Kryptopyrrolcarbonsäure. Dieses Material, mit Natriumalkoholat umgesetzt, gibt die Dicarbäthoxyverbindung, wie die Analyse beweist.

Versuche.

Koproporphyrin-tetramethylester aus bromiertem Methen der Kryptopyrrolcarbonsäure durch Bernsteinsäureschmelze (Friedrich).

Das Methen wurde nach den Angaben von H. Fischer und H. Andersag[2]) hergestellt. 1 g Methen wurde mit 2—3 g Bernsteinsäure gut verrieben und im Ölbad 1 Stunde im offenen Reagensglas auf 180—190° erhitzt. Unter starker Bromwasserstoffentwicklung trat Porphyrinbildung ein. Die Schmelze wurde nun mit verdünnter Natronlauge

[1]) H. Fischer u. Wiedemann, A. 458, 139 (1927).
[2]) A. 450, 212 (1926).

Digitized by Google

herausgelöst und unter Kühlung mit Eisessig versetzt. Nach einigem Stehen wurde das ausgeflockte Porphyrin abgesaugt und der Rückstand so lange mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, als die Lösung noch rot gefärbt und Porphyrin spektroskopisch nachweisbar war. Aus den salzsauren Lösungen wurde das Porphyrin durch Versetzen mit Natriumacetat bis zur essigsauren Reaktion ausgeflockt, abgesaugt und getrocknet. Hierauf wurde mit methylalkoholischer Salzsäure verestert. Nach 12stündigem Stehen in einer Stöpselflasche wurde die Lösung im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Chloroform herausgelöst, mit wenig fester Soda, bis das neutrale Porphyrinspektrum aufgetreten ist, durchgeschüttelt, die Chloroformlösung filtriert und nach Einengen mit heißem Methylalkohol versetzt. Beim Abkühlen schied sich der Tetramethylester in seinen charakteristischen gebogenen Nadeln ab. Schmelzp. 252° (korr.). Mischschmelzpunkt mit Koproester, dargestellt nach Vorschrift von H. Fischer und H. Andersag[1]), gab keine Depression. Umkrystallisieren aus Chloroform–Methylalkohol. Ausbeute 30—35 Proc.

3,631 mg Subst.: 0,265 ccm N (21°, 713 mm).
$C_{40}H_{46}O_8N_4$ Ber. N 7,89 Gef. N 7,95.

Nach diesem Verfahren wurde Koproporphyrin in großem Maßstab dargestellt. Hierbei empfiehlt es sich, das ausgeflockte Rohporphyrin im Soxhletapparat mit 20-proc. Salzsäure so lange zu extrahieren, als Porphyrinspektrum im Salzsäureextrakt erkennbar ist. Da die Papierhülsen die Behandlung mit 20-proc. Salzsäure nicht aushalten, muß der untere Teil des Soxhletapparates mit einer etwa 3 cm hohen Schicht von Glaswolle beschickt werden, darüber wird dann die Substanz geschichtet. Die Extraktion ist in $1^1/_2$ Tagen beendet, wobei es zweckmäßig ist, die Salzsäure jeweils zu erneuern, sowie das Chlorhydrat des Koproporphyrins auszukrystallisieren beginnt. Das Chlorhydrat wird dann abgesaugt, für sich verestert, aus der

[1]) A. **450**, 213 (1926).

Digitized by Google

salzsauren Mutterlauge des Chlorhydrats wird durch Versetzen mit Natronlauge und Natriumacetat das Porphyrin ausgeflockt und verestert. Herr Trischler erhielt so aus 1 Kilo 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol 25 g reinen Koproester, das sind 15 Proc. Ausbeute, berechnet auf gebromtes Methen und $4^1/_2$ Proc. berechnet auf 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol.

Wir versuchten dann durch folgende Modifikationen die Ausbeute zu erhöhen. Näheres ist aus der Tabelle zu entnehmen. Die Reinigung erfolgte durch Hin- und Hertreiben zwischen Äther und 5-proc. HCl nach dem Willstätterschen Verfahren.

Schmelzmittel	Temp. des Ölbades in °	Zeit	Ausbeute in Proc.	Schmelzp. (korr.) in °
Bernsteinsäure-methylester	210	2 Stunden	15	248
Bernsteinsäure-äthylester	240	2 „	18	250
Weinsäure	190—200	20 Minuten	43	248
Oxalsäure (wasserfrei) . .	180	$1^1/_2$ Stunden	11	250
Fumarsäure	215	2 Std. im zugeschm. Rohr	sehr gering, daher nicht isoliert	
Äpfelsäure	190	20 Minuten	17,9	250
Phosphorsäure	190	1 Stunde	19,7	249
ohne Zusatz	200	$^1/_2$ „	10	250
ohne Zusatz	230	10 Minuten	23	247

Das Koproporphyrin wurde immer durch Mischschmelzpunkt der Ester auf Identität geprüft; in keinem Fall trat eine Depression ein.

Veresterung des bromierten Methens der Kryptopyrrolcarbonsäure und freie Base.

2 g Methen wurden mit einer Mischung von 25 ccm Methylalkohol und 5 ccm Bromwasserstoff $^1/_2$ Stunde lang unter Rückfluß gekocht, sodann im Vakuum zur Trockne verdampft, mit Chloroform aufgenommen und mit Sodalösung durchgeschüttelt. Die Chloroformlösung wurde mit Wasser gewaschen, verdampft und die freie Base durch Krystallisieren des Rückstandes aus Alkohol–Wasser in

Digitized by Google

gelbroten Nadeln gewonnen. Schmelzp. 117° (korr.). Ausbeute: 1,5 g.

3, 552 mg Subst.: 7,165 mg CO_2, 1,990 mg H_2O. — 2,965 mg Subst.: 0,170 ccm N (19°, 723 mm). — 5,428 mg Subst.: 2,299 mg AgBr.

$C_{20}H_{26}O_4N_2Br$	Ber.	C 54,78	H 5,98	N 6,39	Br 18,24
	Gef.	„ 55,01	„ 6,27	„ 6,37	„ 18,02.

Koproporphyrinbildung aus freier Base.

Es wurden je 0,2 g der freien Base mit 1 g Bernsteinsäure bzw. 1 g Weinsäure im Ölbad auf 180—190° bzw. 190—200° während einer Stunde bzw. einer halben Stunde erhitzt. Unter Bromwasserstoffentwicklung trat Porphyrinbildung ein, das nach der obigen Methode gereinigt und verestert wurde. Ausbeuten:

mit Bernsteinsäure 3. Schmelzp. 249°
mit Weinsäure . . 6. „ 250°.

Eisensalz des Koproporphyrins (Acetat).

1 g Kopro-tetramethylester–Eisensalz[1]) (Schmelzp. 240° korr.) wurden mit 40 ccm 10-proc. Natronlauge unter Rückfluß bis zur vollständigen Lösung, was 15—20 Minuten dauerte, gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die ausgeschiedenen Flocken filtriert und mit Wasser gründlich gewaschen, der getrocknete Rückstand wurde nun in Pyridin–Eisessig heiß gelöst und konnte durch tropfenweise Zugabe von wenig heißem Wasser beim Erkalten in feinen Nädelchen krystallisiert erhalten werden. Umkrystallisiert aus Pyridin–Eisessig und wenig Wasser. Ausbeute: 0,65 g = 76 Proc. d. Th.

4,152 mg Subst.: 9,105 mg CO_2, 1,900 mg H_2O, 0,450 mg Fe_2O_3. 3,765 mg Subst.: 0,272 ccm N (18°, 715 mm).

$C_{38}H_{39}O_{10}N_4Fe$	Ber.	C 59,44	H 5,12	N 7,31	Fe 7,28
	Gef.	„ 59,80	„ 5,13	„ 7,97	„ 7,58.

45 mg Subst.: 5,30 ccm $^n/_{100}$-NaOH (Acetylbestimmung nach Kögl u. Postowsky[2]).

CH_3CO Ber. 5,61 Gef. 5,07.

Außerdem enthielt die Substanz noch Spuren von Halogen.
4,300 mg Subst.: 0,055 mg AgCl. Cl = 0,32 Proc.

[1]) A. **450**, 214 (1926). [2]) A. **440**, 21 (1924).

Digitized by Google

Eisen-Salz des Koproporphyrins.

Das Kopro-tetramethylester-hämin wurde, wie oben angegeben, verseift, ausgeflockt und filtriert. Der getrocknete Rückstand wurde auch hier in heißem Pyridin gelöst, Eisessig, in welchem Kochsalz gelöst ist, dazu gegeben und dann mit konz. Salzsäure tropfenweise versetzt. Das Koprohämin krystallisierte in spindelförmigen Krystallen, die auf obige Weise umkrystallisiert wurden.

4,608 mg Subst.: 9,730 mg CO_2, 2,155 mg H_2O, 0,472 mg Fe_2O_3. — 2,886 mg Subst.: 0,200 ccm N (22°, 723 mm). — 6,059 mg Subst.: 1,145 mg AgCl.

$C_{36}H_{36}O_6N_4FeCl$.

Ber.	C 58,09	H 4,88	N 7,54	Fe 7,51	Cl 4,76
Gef.	„ 57,59	„ 5,23	„ 7,66	„ 7,16	„ 4,67.

Zur Darstellung des Hämins darf nicht zu wenig Salzsäure verwendet werden, da sonst Produkte mit geringem Cl-Gehalt erhalten werden, was folgende Analyse eines mit wenig HCl gewonnenen Präparates beweist:

3,905 mg Subst.: 8,755 mg CO_2, 2,000 mg H_2O, 0,362 mg Fe_2O_3 — 3,922 mg Subst.: 0,311 ccm N (23°, 727 mm). — 5,848 mg Subst.: 0,110 mg AgCl.

Gef. C 61,15 H 5,73 N 8,75 Fe 6,48 Cl 0,46.

Das Koprohämin wurde mit Essigsäureanhydrid eine Stunde lang auf 145° erhitzt. Beim Erkalten krystallisierten lange Nadeln. Es wurde aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert und über P_2O_5 bei 40° konstant getrocknet.

4,896 mg Subst.: 10,345 mg CO_2, 2,175 mg H_2O, 0,460 mg Fe_2O_3 — 6,284 mg Subst.: 0,995 mg AgCl.

Gef. C 57,63 H 4,97 Fe 6,57 Cl 3,91.

Das Präparat löste sich in Soda beträchtlich langsamer als Koprohämin und erst beim Erwärmen.

Komplexes Mangansalz des Koproporphyrin-tetramethylesters. 0,1 g Koproester wurde in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von Manganacetat und Natriumchlorid in 60-proc. Essigsäure 2—3 Minuten aufgekocht. Beim Erkalten krystallisiert das Mangansalz in Nadeln aus. Umkrystallisiert aus Chloroform-Äther. Schmelzp. 267° (korr.).

4,305 mg Subst.: 9,385 mg CO_2, 2,115 mg H_2O, 0,423 mg Mn_3O_4.

Digitized by Google

— 4,590 mg Subst.: 0,302 ccm N (19°, 719 mm). — 4,191 mg Subst.: 0,769 mg AgCl.

$C_{40}H_{45}O_8N_4MnCl$.

Ber. C 60,09 H 5,55 N 7,02 Mn 6,87 Cl 4,44
Gef. „ 59,45 „ 5,50 „ 7,28 „ 7,08 „ 4,54.

Spektroskopische Messung. In Pyridin:

I. Maximum 583,3; II. Vorbeschattung 577,3 ... $\underbrace{566{,}2—532{,}4}_{549{,}3}$;
Vorbeschattung 507,1 ...; End-Abs. ab 487,4. Zuerst sehr stark und allmählich verblassend bei etwa 431,0.

In Pyridin und 1 Tropfen Hydrazinhydrat:

I. Sehr unscharf; Maximum bei etwa 584,6; II. $\underbrace{560{,}2—547{,}9}_{554{,}0}$;
III. leichte Beschattung bei etwa 500,0; IV. $\underbrace{483{,}5—463{,}6}_{473{,}5}$; End-Abs. 438,0.

Komplexes Zinksalz des Koproporphyrin-tetramethylesters. 50 mg Ester wurden in möglichst wenig Eisessig heiß gelöst und eine Lösung von Zinkacetat in Eisessig zugegeben. Nach kurzem Aufkochen krystallisierte das Zinksalz bereits in der Hitze aus. Es bildete hellrote Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmelzp. 299° (korr.).

Spektrum in Pyridin:

I. $\underbrace{586{,}9—574{,}2}_{580{,}5}$; II. $\underbrace{552{,}6—533{,}2}_{542{,}9}$; III. Maximum bei etwa 503,3;
End-Abs. 430,0.

Tetrahydrazid des Koproporphyrins.

50 mg Koproester wurden mit 2 ccm Hydrazinhydrat im siedenden Wasserbad etwa 30 Stunden lang erhitzt. Es hatten sich dann in der Reaktionsflüssigkeit nadelförmige Krystalle gebildet, die, da sie in fast allen Lösungsmitteln unlöslich waren, aus Salzsäure-Ammoniak umgefällt wurden. Zur weiteren Reinigung wurde das umgefällte Produkt nochmals mit heißem Pyridin ausgezogen, um noch vorhandenes Porphyrin herauszulösen. Bis 320° erhitzt, zeigte die Substanz keinen Schmelzpunkt.

3,277 mg Subst.: 0,657 ccm N (22°, 712 mm).

$C_{36}H_{48}O_8N_{12}$ Ber. N 21,71 Gef. N 21,74.

Digitized by Google

Kopro-xanthoporphinogen-tetramethylester.

0,5 g Koproester wurden in 10 ccm Chloroform und 2 ccm Eisessig gelöst und mit 2 g Bleidioxyd $1^1/_2$ Stunden geschüttelt. Hierauf wurde die braune Lösung filtriert, das Chloroform mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum verdampft. Der Rückstand wurde einige Male mit heißem Aceton behandelt, die gelbe Acetonlösung von nicht gelöstem Blei-tetraacetat filtriert, stark eingeengt, mit Methylalkohol versetzt und durch Einengen das Aceton verjagt. Umkrystallisiert aus Methylalkohol, krystallisierte das Xanthoporphinogen in hellgelben, fast farblosen Prismen. Schmelzp. 315° (unkorr. unter Zersetzung).

Es wurden zwei Präparate der Analyse unterworfen, und zwar Analyse I konstant getrocknet im Vakuum über P_2O_5 bei 100° und Analyse II unter den gleichen Bedingungen bei 150°.

Analyse I. 4,225 mg Subst.: 2,280 mg CO_2, 9,685 mg H_2O. — 3,745 mg Subst.: 0,256 ccm N (21°, 723 mm).

Analyse II. 4,711 mg Subst.: 10,805 mg CO_2, 2,475 mg H_2O. — 3,381 mg Subst.: 0,225 ccm N (20°, 713 mm).

$C_{40}H_{46}O_{12}N_4$	Ber.	C 61,98	H 5,99	N 7,24
	Gef.	„ 62,52, 62,55	„ 6,04, 5,88	„ 7,55, 7,27.

Reduktion des Xanthoporphinogens. 0,1 g obiger Substanz wurden in 10 ccm Methylalkohol mit 4—5 Tropfen Eisessig versetzt und allmählich 3 g 3-proc. Natriumamalgam zugegeben. Nach dreistündiger Reaktionsdauer wurde der entsprechende Koproester abgesaugt. Er wurde, aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert, in charakteristischen Nadeln vom Schmelzp. 252° (korr.) erhalten. Mischschmelzpunkt mit synthetischem Koproester keine Depression.

Kopro-xanthoporphinogen-ester aus natürlichem Kopro-ester.

Darstellung wie oben. Getrocknet bei 140°.

4,405 mg Subst.: 9,990 mg CO_2, 2,375 mg H_2O. — 3,436 mg Subst.: 0,236 ccm N (23°, 725 mm).

Ber.	C 61,98	H 5,99	N 7,24
Gef.	„ 61,85	„ 6,03	„ 7,56.

Schmelzp. 315°; Mischschmelzpunkt mit obigem Präparat keine Depression.

Digitized by Google

Kopro-xanthoporphinogensäure. 0,5 g Xantho-Ester wurden mit 30 ccm etwa 10-proc. Natronlauge unter Rückfluß 20 Minuten lang gekocht und noch heiß mit verdünnter Schwefelsäure ausgeflockt. Nach dem Abfiltrieren wurde mit Aceton, in dem die Säure sehr schwer löslich ist, umkrystallisiert. Auch Lösen in Pyridin und vorsichtiges Fällen mit Äther ist zum Umkrystallisieren geeignet. Die im Gegensatz zum Xantho-Ester stark gelb gefärbte Säure krystallisiert in feinen Nadeln. Die Analyse des bei 140° getrockneten Produktes ergab, daß noch 2 Mol. Krystallwasser fest gebunden enthalten waren.

4,940 mg Subst.: 10,360 mg CO_2, 2,535 mg H_2O. — 4,573 mg Subst.: 9,560 mg CO_2, 2,385 mg H_2O.

$C_{36}H_{42}O_{14}N_4$	Ber.	C 57,30	H 5,62
	Gef.	„ 57,20, 57,02	„ 5,74, 5,84.

Nach der Zeisel-Mikromethode ist kein Methoxyl nachweisbar.

Auch der Xanthoester aus natürlichem Porphyrin wurde nach obiger Methode verseift und die Kopro-xanthoporphinogensäure gab, bei 140° getrocknet, folgende Werte:

4,390 mg Subst.: 9,140 mg CO_2, 2,305 mg H_2O. — 4,426 mg Subst.: 0,036 mg Asche.

Ber.	C 57,30	H 5,62
Gef.	„ 56,78	„ 5,76.

Die Xanthoporphinogensäure wurde dann mit Hilfe von Methylalkohol–Chlorwasserstoff verestert, das Lösungsmittel abgedampft und mit Chloroform–Soda der freie Ester dargestellt. Schmelz- und Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Der Xanthoester ist ausgezeichnet durch ein schön krystallisiertes Chlorhydrat.

Reduktion der Xanthoporphinogensäure. 0,2 g Xanthoporphinogensäure wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und langsam 4 g Natriumamalgam zugegeben. Nach vierstündiger Einwirkung wurde mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und nach Zugabe von Eisessig und Natriumacetat in Äther getrieben. Mit verdünntem NH_3 läßt sich das Porphyrin quantitativ aus dem Äther ausziehen. Mit etwa 10-proc. NaOH versetzt, bildete sich kein Natriumsalz. Es wurde

Digitized by Google

wiederum in Äther getrieben, mit 5-proc. HCl ausgezogen, durch Versetzen mit Natriumacetat ausgeflockt und mit methylalkoholischer Salzsäure verestert. Der Ester krystallisierte in charakteristischen Formen des Koproesters. Schmelzp. 247° (korr). Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

Überführung von (3-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrryl)-(2,4-dimethyl-3-propionsäure-pyrrolenyl)-methen in Porphyrine.

0,3 g obigen Methens wurden mit Natriummethylat aus 0,7 g Natrium in 10 ccm absolutem Methylalkohol im Bombenrohr mit Silbereinsatz erhitzt und zwar langsam auf 130° angeheizt, 2 Stunden lang auf 130—140°, im Laufe einer Stunde auf 170° und dann 2 Stunden auf 170 bis 180°, im Laufe von $1^1/_2$ Stunden auf 210° und 1 Stunde auf 210°. Man gibt zur entstandenen dunkelbraunen Flüssigkeit Wasser und treibt unter Eisessigzugabe in Äther. Das in Äther befindliche Porphyrin wird nach der Willstätterschen Methode durch Hin- und Hertreiben zwischen Äther und 5-proc. HCl gereinigt. Aus dem gereinigten Äther läßt sich mit verdünntem NH_3 nicht das ganze Porphyrin ausziehen. Das zurückbleibende Porphyrin — höchstwahrscheinlich Ätioporphyrin — krystallisierte beim Verdunsten des Äthers. Einzelne „Schmetterlinge" wurden beobachtet. Die Menge des Porphyrins war zur Analyse zu gering. Die obige ammoniakalische Porphyrinlösung wurde mit 10-proc. NaOH versetzt. Weitaus der größte Teil fällt als Na-Salz aus. Dasselbe wird abfiltriert und mit methylalkoholischer Salzsäure verestert. Schmelzp. 204° (korr.).

4,238 mg Subst.: 11,665 mg CO_2, 2,955 mg H_2O. — 3,414 mg Subst.: 0,324 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{36}H_{42}O_4N_4$	Ber.	C 72,72	H 7,07	N 9,42
$C_{34}H_{40}O_2N_4$	Ber.	„ 76,11	„ 7,46	„ 10,44
	Gef.	„ 75,07	„ 7,80	„ 10,60.

Natürlich ist hier immer noch der Einwand möglich, daß die Trennung zwischen basischem und saurem Porphyrin nicht gelungen ist und ein Gemisch von Ätio- und

Digitized by Google

Mesoporphyrin, eventuell sogar Koproporphyrin, vorliegt. Die oben gezogene Schlußfolgerung, daß auf jeden Fall eine α-ständige Methylgruppe des Methens XIII bei der Reaktion mit beteiligt sein muß, ist jedoch eindeutig bewiesen und dies ist der springende Punkt.

Mesoporphyrin XII (Morgenroth) (VII).

Gewinnung der Ausgangs-methene.

Bis-(2-brom-3-methyl-4-äthyl-5-pyrryl)-methen-bromhydrat wurde wie früher[1]) dargestellt; bei der Bromierung des Kryptocarbäthoxypyrrols empfiehlt sich starke Kühlung.

Gewinnung von (3,5-Dimethyl-4-propionsäurepyrryl)-(3,5-dimethyl-4-propionsäure-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat (VI).

a) Ausgehend von der freien Kryptopyrrolcarbonsäure. Man löst die Säure in möglichst wenig Ameisensäure und gibt auf 1 g Säure ungefähr 45 Tropfen 48-proc. Bromwasserstoffsäure zu. Man kocht auf dem Wasserbad ungefähr 2 Stunden. Nach dem Erkalten krystallisiert das Bromhydrat des Methens aus.

b) Ausgehend vom 2,4-Dimethyl-3-propionsäure-5-carbäthoxypyrrol. Man löst 4,8 g des Pyrrols in möglichst wenig Ameisensäure heiß und gibt 4 ccm 48-proc. Bromwasserstoffsäure auf einmal zu, sodann erhitzt man im siedenden Wasserbad so lange, bis die Reaktion, die sich durch lebhafte CO_2-Entwicklung kund tut, beendet ist, was nach ungefähr 2 Stunden der Fall ist. Man erhält nach dem Erkalten ein rotgelb gefärbtes, grünblau schillerndes Produkt von feinen, flimmernden Nädelchen, die sich in Ameisensäure leicht, in Eisessig schwerer lösen. Man saugt den Krystallbrei ab und deckt öfters mit Äther. Aus der Mutterlauge erhält man durch vorsichtige Zugabe von Äther eine zweite Krystallisation. Ausbeute: Aus 1 g Carbäthoxypyrrol erhält man 0,7 g Methenbromhydrat = 70 Proc. d. Th. Umkrystallisiert aus Eisessig. Flüssigkeitsp. 214 bis 215° (korr.).

[1]) A. **452**, 284 (1927).

Digitized by Google

3,380 mg Subst.: 6,553 mg CO_2, 0,927 mg H_2O. — 4,123 mg Subst.: 0,248 ccm N (20°, 715 mm). — 0,1413 g Subst.: 0,0652 g AgBr.

$C_{19}H_{25}O_4N_2Br$	Ber.	C 53,64	H 5,88	N 6,59	Br 19,03
	Gef.	„ 52,72	„ 6,12	„ 6,60	„ 19,20.

Chlorhydrat. In ähnlicher Weise wurde auch das Methenchlorhydrat erhalten, das in mehr gelbrot schillernden Krystallnädelchen resultiert. Ausbeute aus 1 g Carbäthoxypyrrol 0,6 g Methenchlorhydrat.

3,368 mg Subst.: 1,230 mg AgBr.

$C_{19}H_{25}O_4N_2Cl$ Ber. Cl 9,32 Gef. Cl 9,03.

Pikrat. Man löst das bromwasserstoffsaure Methen in aufstehender Soda oder Ammoniaklösung und fällt aus der gelbrot gefärbten Lösung durch vorsichtige Zugabe von Eisessig unter ständigem Reiben mit dem Glasstab das freie Methen aus. Dieses in Alkohol aufgeschlämmt, gibt mit ätherischer Pikrinsäure ein in roten Nadeln krystallisierendes Pikrat, aus Alkohol umkrystallisierbar. Schmelzpunkt 214°.

4,305 mg Subst.: 8,253 mg CO_2, 1,935 mg H_2O. — 4,923 mg Subst.: 0,539 ccm N (20°, 715 mm).

$C_{25}H_{27}O_{11}N_5$	Ber.	C 52,35	H 4,71	N 12,21
	Gef.	„ 52,30	„ 5,03	„ 11,98.

(5-Brommethyl-4-propionsäure-3-methylpyrryl)-(5-brommethyl-4-propionsäure-3-methyl-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat.

5 g Bis-(2,4-dimethyl-3-propionsäurepyrryl)-methenbromhydrat werden in 20 ccm Eisessig aufgeschlämmt und hierzu ein Überschuß an Brom = 4 ccm auf einmal zugegeben, dann erhitzt man unter Reiben mit dem Glasstab in siedendem Wasserbad. Unter stürmischer Bromwasserstoffentwicklung erstarrt in der Hitze der ganze Reagenzglasinhalt nach einigen Minuten. Man läßt noch einige Stunden stehen und saugt dann über gehärtetem Filter ab, wäscht mit Eisessig und Äther nach. In Eisessig schwer, in Ameisensäure besser löslich, aus letzterer umkrystallisierbar. Glänzend rote Prismen.

4,122 mg Subst.: 4,04 mg AgBr.

$C_{19}H_{23}O_4N_2Br_3$ Ber. Br 41,12 Gef. Br 41,70.

Synthese von Mesoporphyrin XII als Dimethylester.

Die ersten Versuche wurden mit Eisessig–Bromwasserstoff im zugeschmolzenen Rohr vollzogen. Die Ausbeute

Digitized by Google

ist so sehr schlecht, mit Bernsteinsäureschmelze bedeutend besser, und wir beschreiben deshalb nur die letztere Methode.

Äquimolekulare Mengen beider obigen Methene wurden mit der 10fachen Menge wasserfreier Bernsteinsäure im Ölbad erhitzt. Bei 140° beginnt bereits lebhafte HBr-Entwicklung. Man hält bei 150° so lange, bis kein HBr mehr entweicht, was nach $^1/_4$ Stunde der Fall ist. Man reinigt und isoliert den Methylester in üblicher Weise. Die Ausbeute an Dimethylester betrug aus je 1 g der beiden Methene 0,21 g Dimethylester, das sind etwa 15 Proc. d. Th. Schmelzpunkt nach 2maligem Umkrystallisieren aus Chloroform–Methylalkohol 190—191°.

3,842 mg Subst.: 10,543 mg CO_2, 2,680 mg H_2O. — 1,659 mg Subst.: 0,142 ccm N (20°, 723 mm).

$C_{36}H_{42}O_4N_4$	Ber.	C 72,72	H 7,07	N 9,42
	Gef.	„ 73,15	„ 8,01	„ 9,49.

Diäthylester des Porphyrins. Die Aufarbeitung der Bernsteinsäureschmelze erfolgt wie gewöhnlich. Das ausgeflockte Porphyrin wurde mit äthylalkoholischer Salzsäure übergossen. Der Diäthylester wird wie der Dimethylester aufgearbeitet. Man krystallisiert aus Chloroform-Äthylalkohol. Schmelzp. 195—196° (korr.)

4,194 mg Subst.: 11,280 mg CO_2, 2,830 mg H_2O. — 3,084 mg Subst.: 0,264 ccm N (21,5°, 719 mm).

$C_{38}H_{46}O_4N_4$	Ber.	C 73,31	H 7,39	N 9,16
	Gef.	„ 73,35	„ 7,54	„ 9,39.

Komplexes Kupfersalz des Dimethylesters. Man löst den Dimethylester in möglichst wenig Eisessig und gibt zu der heißen Lösung eine konz. heiße Kupferacetat-Eisessiglösung tropfenweise zu. Man kocht 10 Minuten im Wasserbad. Die erste blutrote Färbung ist dann in eine braunrote übergegangen. Nach längerem Stehen krystallisiert das Kupfersalz in rot flimmernden Nädelchen. Man krystallisiert aus wenig Eisessig um. Schmelzp. 215°.

4,000 mg Subst.: 7,229 mg CO_2, 2,940 mg H_2O. — 3,593 mg Subst.: 0,284 ccm N (21°, 720 mm).

$C_{36}H_{40}O_4N_4Cu$	Ber.	C 65,90	H 6,10	N 8,54	Cu 9,60
	Gef.	„ 66,13	„ 6,56	„ 8,69	„ 9,01.

Digitized by Google

Hämin des Dimethylesters. Man löst den Dimethylester in möglichst wenig Eisessig, verdünnt mit etwas heißem destilliertem Wasser, bis eine Konzentration von etwa 80 Proc. erreicht ist, gibt einige Körnchen Kochsalz zu und läßt zu der auf 70° erwärmten Lösung eine heiße Lösung von metallischem Eisen (reinst, Kahlbaum) in Eisessig zutropfen. Nach kurzer Zeit tritt Farbumschlag von bläulichrot nach braunrot ein. Es scheiden sich dunkel glänzende, flimmernde Nädelchen ab. Man krystallisiert aus Eisessig um, in dem es schwer löslich ist.

4,434 mg Subst.: 10,190 mg CO_2, 2,360 mg H_2O, 0,527 mg Fe_2O_3.

$C_{36}H_{40}O_4N_4FeCl$	Ber.	C 63,10	H 5,90	Fe 8,17
	Gef.	„ 62,68	„ 6,09	„ 8,31.

Komplexes Kupfersalz des Diäthylesters. Dasselbe wurde wie beim Dimethylester angegeben dargestellt. Es krystallisiert in roten Nädelchen aus Eisessig. Schmelzp. 203°.

4,223 mg Subst.: 0,325 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{38}H_{44}O_4N_4Cu$ Ber. N 8,19 Gef. N 8,50.

Darstellung von freiem Mesoporphyrin XII.

Man kocht 0,1 g des Dimethylesters mit etwa 100 ccm 33-proc. Natronlauge ungefähr 5 Stunden im Kölbchen am Rückflußkühler. Dabei bildet sich das schwer lösliche Natriumsalz, das in dicken roten Flocken sich abscheidet. Man gibt nun in ein Becherglas und verdünnt so lange mit destilliertem Wasser, bis alles Natriumsalz in Lösung gegangen ist und filtriert vom Ungelösten ab. Aus der tief dunkelrot gefärbten Lösung fällt man durch vorsichtige Zugabe von Eisessig das freie Porphyrin aus, filtriert ab und wäscht erschöpfend mit destilliertem Wasser nach. Man trocknet das Filter bei 100° und extrahiert mit Chloroform mehrere Stunden. Das freie Porphyrin ist zum Unterschied von seinen Estern in Chloroform schwer löslich. Es scheidet sich beim Einengen der Chloroformlösung in Form flimmernder wetzsteinförmiger Krystalle ab. Löslich in Pyridin, schwerer löslich in Eisessig.

3,894 mg Subst.: 0,338 ccm N (22°, 724 mm).

$C_{34}H_{38}O_4N_4$ Ber. N 9,89 Gef. N 9,57.

Digitized by Google

Spektroskopischer Befund:

In essighaltigem Äther:

I. $\underbrace{625{,}2—620{,}8}_{623{,}1}$; II. sehr schwach 596,5; III. $\underbrace{581{,}0—573{,}2}_{577{,}1}$;

IV. $\underbrace{570{,}2—566{,}0}_{568{,}0}$; V. $\underbrace{533{,}1—523{,}8}_{528{,}4}$; VI. $\underbrace{505{,}5—483{,}6}_{494{,}5}$; Endabsorption etwa 425.

Diese spektroskopischen Zahlen stimmen genau mit denen von Mesoporphyrin IX überein, wie auch durch Projektion übereinander festgestellt wurde. Auch die spektroskopischen Zahlen der Ester sowie die der Komplexsalze sind die gleichen wie die der analogen Derivate des Mesoporphyrins IX.

Chlorhydrat von Mesoporphyrin XII. Man löst das freie Porphyrin in wenig konz. Salzsäure heiß auf. Auf dem Wasserbad dunstet man die bläulich rote Lösung etwas ein. Man gibt nun so viel heißes Wasser zu (einige Tropfen genügen), bis eine Konzentration von ungefähr 30 Proc. erreicht ist. Nach dem Erkalten ist die rote Lösung von makroskopischen Nadeln erfüllt. Zwecks Analyse krystallisiert man aus Salzsäure um und deckt mehrmals mit Äther. Über P_2O_5 trocknet man bei 100° bis zur Konstanz.

3,935 mg Subst.: 0,847 mg AgCl.

$C_{34}H_{40}O_4N_4Cl_2$ Ber. Cl 10,97 Gef. Cl 11,23.

Hämin des freien Mesoporphyrins XII. Die Darstellung erfolgt nach der üblichen Methode. Das freie Porphyrin ist in Eisessig schwer löslich und man muß deshalb mit ziemlich verdünnten Lösungen arbeiten. Es krystallisiert in flimmernden schwarzen Nädelchen.

2,142 mg Subst.: 4,745 mg CO_2, 1,140 mg H_2O, 0,272 mg Fe_2O_3. — 3,935 mg Subst.: 0,847 mg AgCl.

$C_{34}H_{36}O_4N_4FeCl$	Ber.	C 60,73	H 5,50	Fe 8,41	Cl 5,41
	Gef.	„ 60,42	„ 5,98	„ 8,80	„ 5,32.

Komplexes Kupfersalz des Mesoporphyrins XII. Bei der üblichen Darstellungsweise krystallisiert es sofort aus der heißen Lösung aus. Man krystallisiert aus Eisessig um. Das Komplexsalz besitzt keinen Schmelzpunkt.

Digitized by Google

(3-Methyl-4-propionsäurepyrryl)-(3-propionsäure-4,5-dimethyl-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat (III). (Lamatsch).

0,75 g Opsopyrrolcarbonsäure-aldehyd (I) wird mit 0,75 g Hämopyrrolcarbonsäure gut gemischt, mit Alkohol angefeuchtet und mit 1 ccm Bromwasserstoffsäure versetzt. Erst nach 2 Tagen war die Krystallisation eingetreten. Es wurde stark abgesaugt, mit wenig Eisessig gewaschen. Ausbeute 0,6 g. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert, wobei man ebenfalls 2—3 Tage stehen läßt. Es krystallisieren rote Nadeln. Schmelzpunkt: Bei 120° Dunkelfärbung und bei 175° Schmelzen unter Zersetzung. Getrocknet wurde bei 60° im Hochvakuum.

4,157 mg Subst.: 7,925 mg CO_2, 2,310 mg H_2O. — 4,119 mg Subst.: 2,695 mg AgBr. — 4,665 mg Subst.: 2,02 mg AgBr.

$C_{18}H_{23}O_4N_2Br$	Ber.	C 52,55	H 5,59	Br 19,46
	Gef.	„ 52,32	„ 6,25	„ 18,74, 18,43.

(3-Methyl-4-propionsäure-5-brompyrryl)-(3-propionsäure-4,5-dimethylpyrrolenyl)-methen-bromhydrat (IV).

0,3 g Methenbromhydrat wurden in 10 Tropfen Eisessig und 0,55 ccm Bromlösung (50 g Brom auf 200 ccm Eisessig) kalt gelöst. Nach 2 Tagen trat Krystallisation ein und es wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen. Ausbeute 0,32 g. Umkrystallisiert aus Eisessig und mit Äther gewaschen. Getrocknet bei 60° im Hochvakuum. Prismatische gelbe Blättchen.

5,401 mg Subst.: 3,935 mg AgBr. — 5,518 mg Subst.: 4,02 mg AgBr.

$C_{18}H_{22}O_4N_2Br_2$	Ber. Br 32,65	Gef. Br 31,00, 31,00.

Koproporphyrin I (V).

0,2 g Brommethen wurden mit 1 g Bernsteinsäure gut verrieben und im Ölbad bei 220° 30 Minuten lang geschmolzen. Das Porphyrin wurde kurz über Äther–Salzsäure gereinigt und sofort verestert. Man erhält nach

Digitized by Google

einmaligem Umkrystallisieren aus Chloroform–Methylalkohol den Tetramethylester in langen, etwas gebogenen Nadeln. Ausbeute 25 Proc.

Schmelzp. 249°. Schmelzpunkt von synthetischem Porphyrin 251°. Mischschmelzp. 249°. Schmelzpunkt von analytischem Koproporphyrin 248°; Mischschmelzp. 248°.

3-Propionsäure-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.

Man erhitzt 5 g 2-Carbonsäure-3-propionsäure-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol im Schwertkolben auf 250° und bleibt bei dieser Temperatur, bis die Decarboxylierung der geschmolzenen Substanz schwächer wird. Man evakuiert mit Hilfe einer Hochvakuumpumpe. Es destilliert ein farbloses Öl, das beim Reiben fest wird. Umkrystallisieren aus Chloroform–Petroläther. Schmelzp. 106°. Ausbeute 60 Proc. Der Körper gibt rote Aldehydreaktion.

4,517 mg Subst.: 0,267 ccm N (18°, 727 mm).
$C_{11}H_{15}O_4N$ Ber. N 6,22 Gef. N 6,66.

2-Formyl-3-propionsäure-4-methyl-5-carbonsäurepyrrol.

0,1 g 5-Carbäthoxy-opsopyrrolcarbonsäure wird in 2 ccm Chloroform und 1 ccm absolutem Äther gelöst, mit 1 ccm Blausäure versetzt und dann wird bis 20 Minuten nach der Sättigung Salzsäure eingeleitet. Nach 12 stündigem Stehen wird im Vakuum abgedampft, in wenig Wasser aufgenommen und mit NaOH stark alkalisch 10—15 Minuten gekocht. Nach dem Ansäuern wird der Aldehyd ausgeäthert. Man erhält in etwa 30-proc. Ausbeute weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 230°. Der Mischschmelzpunkt mit analysiertem Material ergab keine Depression.

2,5-Dicarbäthoxy-3-propionsäure-4-methylpyrrol.

Der Trichlorkörper aus 2 g 2-Brommethyl-3-propionsäure-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol wird in absolutem Alkohol gelöst und mit einer Natriumalkoholatlösung, dargestellt aus 0,7 g Natrium, versetzt. Nach 12 Stunden löst man unter Zusatz von wenig Wasser und versetzt bis zur kongoblauen Reaktion mit verdünnter Schwefelsäure. Das aus-

Digitized by Google

fallende Natriumsulfat wird abgesaugt, die alkoholische Lösung wird bis zur Trübung mit Wasser versetzt und die Krystallisation durch Impfen hervorgerufen. Ausbeute 60 Proc. Umkrystallisieren aus Chloroform–Petroläther. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 147—148°. Rote Aldehydreaktion.

4,416 mg Subst.: 9,180 mg CO_2, 2,720 mg H_2O. — 3,497 mg Subst.: 0,163 ccm N (18°, 722 mm).

$C_{14}H_{19}O_6N$	Ber.	C 57,33	H 6,48	N 4,78
	Gef.	„ 56,70	„ 6,89	„ 5,10.

(3,5-Dimethyl-4-propionsäurepyrryl)-(3-methyl-4-propionsäure-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat (VIII).

0,5 g Opsopyrrolcarbonsäure wird mit 0,5 g Kryptopyrrolcarbonsäure-aldehyd (IX) gut gemischt, mit ganz wenig Alkohol angefeuchtet und mit 1 ccm Bromwasserstoffsäure versetzt. Beim Umrühren tritt Lösung ein und nach einigen Minuten Krystallisation. Nach 3 Stunden wird stark abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 66 Proc. Zur Analyse wird 2 mal aus Eisessig umkrystallisiert und mit Äther gewaschen. Trocknen bei 65° im Hochvakuum. Feine gelbe Nadeln, die bei 150—180° dunkel werden und bei 200° unter Zersetzung schmelzen.

4,136 g Subst.: 7,835 mg CO_2, 2,250 mg H_2O. — 6,861 mg Subst.: 3,095 mg AgBr.

$C_{18}H_{23}O_4N_2Br$	Ber.	C 52,55	H 5,59	Br 19,46
	Gef.	„ 51,66	„ 6,09	„ 19,20.

(3,5-Dimethyl-4-propionsäurepyrryl)-(3-methyl-4-propionsäure-5-brompyrrolenyl)-methen-bromhydrat.

0,5 g Methenbromhydrat wird mit 1 ccm Eisessig und 0,85 ccm Bromlösung versetzt, wobei Lösung eintritt. Nach 3 Stunden wird abgesaugt und mit Eisessig und wenig Äther gewaschen. Ausbeute 94 Proc. Umkrystallisieren aus Eisessig und Waschen mit Äther. Rote prismatische Stäbchen, die bei 65° getrocknet werden.

5,989 mg Subst.: 4,567 mg AgBr.

$C_{18}H_{22}O_4N_2Br_2$ Ber. Br 32,65 Gef. Br 32,45.

Digitized by Google

Koproporphyrin II.

0,5 g Brommethen wird mit 2 g Bernsteinsäure gut gemischt und 20 Minuten im Ölbad auf 220° erhitzt. Nach der üblichen Reinigung und Veresterung erhält man mit 6-proc. Ausbeute den Tetramethylester des Koproporphyrins II vom Schmelzp. 288°. Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

(3-Methyl-4-propionsäurepyrryl)-(3,5-dimethyl-4-äthyl-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat (X).

0,5 g Opsopyrrolcarbonsäure-aldehyd und 0,4 g Kryptopyrrol werden mit 2 ccm Alkohol und 1 ccm Bromwasserstoffsäure verrührt. Aus der klaren Lösung scheiden sich sofort Krystalle aus. Nach 3 Stunden wird abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 0,7 g. Beim Umkrystallisieren erweist sich die Substanz als nicht einheitlich, ebenso gab die Analyse unrichtige Werte. Das salzsaure Methen ist mit besserer Ausbeute erhältlich. Da es sich nur um eine Mischung mit Opsopyrrolcarbonsäure-methen handeln konnte, wurde das Gemisch der Bernsteinsäureschmelze unter Zusatz von Dibrommethen der Kryptopyrrolcarbonsäure unterworfen. Dabei konnte nur das Methen der Opsopyrrolcarbonsäure reagieren. Tatsächlich entstand Koproporphyrin II.

(3-Methyl-4-propionsäure-5-brompyrryl)-(3,5-dimethyl-4-äthyl-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat.

0,6 g Methenbromhydrat wurden mit 1,5 ccm Bromlösung versetzt. Aus der klaren Lösung krystallisierte der Bromkörper mit 72-proc. Ausbeute. Mit Bromüberschuß erhält man Perbromid, das die Bromacetonreaktion gibt. Da die Analyse stimmte, kann angenommen werden, daß das beigemengte Opsopyrrolcarbonsäure-methen in der Mutterlauge zurückgeblieben ist. Zur Analyse wurde aus Chloroform–Petroläther umkrystallisiert und bei 70° getrocknet. Der Körper wird bei 215° schwarz und schmilzt bei 251° unter Zersetzung.

4,410 mg Subst.: 3,720 mg AgBr.
$C_{17}H_{22}O_2N_2Br_2$ Ber. Br 35,87 Gef. Br 35,90.

Digitized by Google

Mesoporphyrin V.

1,4 g Brommethen-bromhydrat wurde mit Bernsteinsäure gut gemischt und bei 180° 15 Minuten lang geschmolzen. Die Schmelze wurde dann mit heißem Wasser mehrfach ausgelaugt. Der feste Rückstand wird in Salzsäure gelöst und mit Natriumacetat ausgeflockt und filtriert. Die Flocken wurden in 0,5-proc. NaOH gelöst. Das Na-Salz flockt quantitativ aus 2-proc. Natronlauge aus. Eine Reinigung war mit diesem Vorgang nicht verbunden, da ein großer Teil des Methens mitgerissen wurde. Es wurde daher durch Treiben in Äther–Salzsäure gereinigt, ein Teil des Äthers gab beim Verdunsten braune, stäbchenartige Krystalle. Salzsäurezahl 0,5. Die Gesamtmenge wurde mit methylalkoholischer Salzsäure verestert. Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform–Methylalkohol erhält man den Dimethylester in hellbraunen Stäbchen vom Schmelzpunkt 274°. Ausbeute 18 Proc.

4,022 mg Subst.: 10,680 mg CO_2, 2,675 mg HO_2. — 4,210 mg Subst.: 0,362 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{36}H_{42}O_4N_4$	Ber.	C 72,72	H 7,07	N 9,42
	Gef.	„ 72,42	„ 7,44	„ 9,50.

Spektroskopische Messung des Mesoporphyrinesters V:

I. 622,2; II. 596,3 (schwach); III. 580,4 ... 568,3; IV. $\underbrace{534{,}0—524{,}0}_{529{,}0}$; V. $\underbrace{506{,}5—484{,}0}_{495{,}3}$; E.-Abs. 433,5.

Hämin des Mesoporphyrins V. 0,01 g Dimethylester wurden in Chloroform gelöst und mit einer frisch bereiteten Eisenacetatlösung in Eisessig und einigen Krystallen NaCl versetzt. Beim Verdampfen des Chloroforms krystallisierte das Hämin in kurzen blauschwarzen Stäbchen. Umkrystallisieren aus Chloroform–Äther. Ausbeute 70 Proc.

Spektroskopische Messung: I. Verwaschen $\underbrace{560{,}1—550{,}6}_{555{,}3}$; II. Verwaschen $\underbrace{533{,}3—509{,}5}_{521{,}4}$; E.-Abs. 448,0.

Hämochromogenspektrum:

I. $\underbrace{556{,}3—540{,}0}_{548{,}1}$; II. Verwaschen $\underbrace{529{,}1—505{,}4}_{517{,}2}$; E.-Abs. 435,0.

Digitized by Google

4,206 mg Subst.: 9,685 mg CO_2, 2,345 mg H_2O, 0,512 mg Fe_2O_3.

$C_{36}H_{40}O_4N_4FeCl$	Ber.	C 63,25	H 5,85	Fe 8,17
	Gef.	„ 62,80	„ 6,24	„ 8,51.

Kupfersalz des Mesoporphyrins V. 0,01 g Mesoporphyrinester wurde in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Kupferacetat in Eisessig versetzt. Nach dem Verdampfen des Chloroforms krystallisiert das Cu-Salz in langen roten Nadeln. Umkrystallisieren aus Chloroform–Eisessig. Schmelzp. 285—286°.

Spektroskopische Messung: I. $\underbrace{575{,}5—553{,}3}_{564{,}4}$; II. $\underbrace{540{,}4-517{,}5}_{528{,}9}$;

E.-Abs. 432,0.

4,180 mg Subst.: 10,095 mg CO_2, 2,295 mg H_2O, 0,516 mg CuO.

$C_{36}H_{40}O_4N_4Cu$	Ber.	C 65,90	H 6,10	Cu 9,69
	Gef.	„ 65,87	„ 6,14	„ 9,86.

(3,5-Dimethyl-4-äthylpyrryl)-(3-methyl-4-propionsäurepyrrolenyl)-methen-bromhydrat.

0,6 g Kryptopyrrolaldehyd und 0,5 g Opsopyrrolcarbonsäure werden mit ganz wenig Alkohol verrieben und mit 1 ccm Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach 3 Stunden wird abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 60 Proc. Umkrystallisieren aus Chloroform–Petroläther. Gelbe Nadeln, die ab 140° dunkel werden und von 180—190° unter Zersetzung schmelzen. Zur Analyse bei 65° getrocknet.

4,872 mg Subst.: 9,916 mg CO_2, 2,813 mg H_2O. — 0,1256 g Subst.: 0,0651 g AgBr.

$C_{17}H_{23}O_2N_2Br$	Ber.	C 55,58	H 6,26	Br 21,79
	Gef.	„ 55,51	„ 6,31	„ 22,05.

(3,5-Dimethyl-4-äthylpyrryl)-(3-methyl-4-propionsäure-5-brom-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat.

0,5 g Methenbromhydrat werden in 1,1 ccm Bromlösung gelöst. Beim Reiben erstarrt die Flüssigkeit. Absaugen und Waschen mit wenig Eisessig–Äther. Ausbeute 83 Proc. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform–Alkohol und Petroläther erhält man orangerote Nadeln.

0,1865 g Subst.: 0,1586 g AgBr.

$C_{17}H_{22}O_2N_2Br_2$ Ber. Br 35,87 Gef. Br 36,18.

0,3 g Brommethen ergeben bei der Bernsteinsäure-

Digitized by Google

schmelze bei 215° in 12-proc. Ausbeute *Mesoporphyrin V.* Der Dimethylester schmilzt bei 268°. Mischschmelzp. 271°.

(3-Methyl-4-propionsäurepyrryl)-(3-äthyl-4,5-dimethylpyrrolenyl)-methen-bromhydrat.

1 g Opsopyrrolcarbonsäure-aldehyd und 0,8 g Hämopyrrol werden in 2 ccm Alkohol und 1,5 ccm Bromwasserstoffsäure gelöst. Man erhält mit 60-proc. Ausbeute ein Gemisch mit Opsopyrrolcarbonsäure-methen. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig kann man deutlich beide Substanzen als hellgelbe prismatische Nadeln und rote Oktaeder nebeneinander erkennen. Die Bernsteinsäureschmelze mit dem Dibrommethen der Kryptopyrrolcarbonsäure ergibt ebenfalls Koproporphyrin.

(3-Methyl-4-propionsäure-5-brompyrryl)-(3-äthyl-4,5-dimethyl-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat (XII).

1 g bromwasserstoffsaures Methen wird in 1,5 ccm Bromlösung gelöst. Es krystallisiert der Bromkörper in braungelben Stäbchen mit 85-proc. Ausbeute aus.

0,6 g Brommethen-bromhydrat wird mit 2 g Bernsteinsäure 10 Minuten lang bei 200° geschmolzen. Das Mesoporphyrin II krystallisiert nach dem Reinigen in braunen elliptischen Nadeln aus Äther.

Spektroskopische Messung (Salzsäurezahl = 1):
I. 621,9; II. 596,4 (schwach); III. 566,7; IV. $\underbrace{538{,}2-523{,}7}_{530{,}8}$; V. $\underbrace{502{,}2-499{,}5}_{500{,}8}$; E.-Abs. 425,4.

Nach dem Verestern mit Methylalkohol–Salzsäure erhält man den Dimethylester in unregelmäßig begrenzten Blättchen vom Schmelzp. 233°. Ausbeute 16 Proc. Salzsäurezahl = 3,0. Umkrystallisieren aus Chloroform–Methylalkohol.

Spektroskopische Messung: I. 622,0; II. 595,8 (schwach); III. 568,5; IV. $\underbrace{533{,}9-525{,}5}_{529{,}7}$; V. $\underbrace{505{,}2-499{,}0}_{502{,}1}$; E.-Abs. 432,3.

Digitized by Google

4,244 mg Subst.: 11,355 mg CO_2, 2,640 mg H_2O.

$C_{36}H_{42}O_4N_4$	Ber.	C 72,72	H 7,07
	Gef.	„ 72,96	„ 6,98.

(3-Äthyl-4,5-dimethylpyrryl)-(3-methyl-4-propionsäurepyrrolenyl)-methen-bromhydrat.

0,5 g Hämopyrrolaldehyd und 0,6 g Opsopyrrolcarbonsäure werden in 1,5 ccm Alkohol und 1 ccm Bromwasserstoffsäure gelöst. Der Krystallbrei wird nach 3 Stunden abgesaugt. Umkrystallisieren aus Eisessig rote Oktaeder, mit 53-proc. Ausbeute. Trocknen bei 65° im Hochvakuum. Schmelzpunkt bei 180°. Dunkelfärbung. Bei 209° Schmelzen unter Zersetzung.

5,367 mg Subst.: 10,920 mg CO_2, 3,180 mg H_2O. — 5,916 mg Subst.: 2,965 mg AgBr.

$C_{17}H_{23}O_2N_2Br$	Ber.	C 55,58	H 6,26	Br 21,79
	Gef.	„ 55,49	„ 6,63	„ 21,33.

(3-Äthyl-4,5-dimethylpyrryl)-(3-methyl-4-propionsäure-5-brom-pyrrolenyl)-methen-bromhydrat.

0,6 g Methenbromhydrat werden mit etwas Eisessig befeuchtet und in 1,2 ccm Bromlösung gelöst. Nach 12 Stunden wird abgesaugt und mit etwas Eisessig–Äther gewaschen. Ausbeute 89 Proc. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man hellrote prismatische Stäbchen. Trocknen bei 65°.

6,764 mg Subst.: 5,700 mg AgBr.

$C_{17}H_{22}O_2N_2Br_2$ Ber. Br 35,87 Gef. Br 35,86.

0,3 g Brommethen wird mit 1 g Bernsteinsäure bei 200° 15 Minuten lang geschmolzen. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Mesoporphyrin V. Man erhält mit 8-proc. Ausbeute den Dimethylester von Mesoporphyrin II vom Schmelzp. 233°. Der Mischschmelzpunkt ergibt keine Depression.

Hämin des Mesoporphyrins II. Dieses wird in üblicher Weise hergestellt. Umkrystallisieren aus Chloroform–Äther. Spektroskopische Messung:

I. Verwaschen $\underbrace{559{,}5—550{,}5}_{555{,}0}$; II. Verwaschen $\underbrace{530{,}9—508{,}9}_{519{,}9}$;

E.-Abs. 452,0.

Digitized by Google

Hämochromogenspektrum:

I. $\underbrace{553{,}8—541{,}1}_{547{,}4}$; II. $\underbrace{526{,}6—505{,}5}_{516{,}0}$; E.-Abs. 440,0.

5,058 mg Subst.: 11,670 mg CO_2, 2,800 mg H_2O, 0,600 mg Fe_2O_3.

$C_{36}H_{40}O_4N_4FeCl$	Ber.	C 63,25	H 5,85	Fe 8,17
	Gef.	„ 62,92	„ 6,19	„ 8,30.

Kupfersalz. Darstellung erfolgt wie üblich. Umkrystallisieren aus Chloroform-Eisessig. Schmelzp. 261°.

Spektroskopische Messung: I. $\underbrace{577{,}9—550{,}0}_{563{,}5}$; II. $\underbrace{540{,}9—512{,}8}_{526{,}8}$; E.-Abs. 435,0.

5,451 mg Subst.: 13,01 mg CO_2, 3,12 mg H_2O, 0,662 mg CuO.

$C_{36}H_{40}O_4N_4Cu$	Ber.	C 65,90	H 6,10	Cu 9,69
	Gef.	„ 65,09	„ 6,41	„ 9,70.

Synthese des Deuterohämins und Deuteroporphyrins[1]);

von *H. Fischer* und *A. Kirstahler.*

(Eingelaufen am 16. August 1928.)

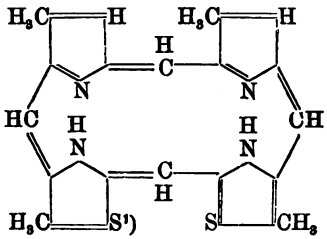
Aus lange Zeit der Fäulnis überlassenem Blut war es uns[2]) gelungen, *Deuterohämin* und *Deuteroporphyrin* in reinem krystallisiertem Zustand darzustellen und seine Konstitution auf analytischem Wege aufzuklären. Die zwei ungesättigten Seitenketten des Hämins gehen verloren, so daß Deuteroporphyrin zwei freie Methingruppen enthält, wie durch Überführung in *Dibrom-deuteroporphyrin* nachgewiesen ist. Bei der Oxydation resultierte *Bromcitraconimid.* Unter Berücksichtigung des mit Stangler[3]) erbrachten Nachweises der relativen Stellung der Seitenketten im Mesopor-

[1]) XIX. Mitteilung über Porphyrinsynthesen, vorgetragen 12. Juli in der Münchener Chemischen Gesellschaft.

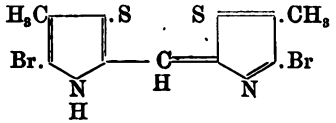
[2]) H. 161, 17 (1926). [3]) A. 459, 53 (1927).

Digitized by Google

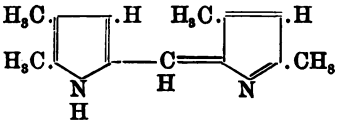
phyrin durch die Synthese des letzteren kam für Deuteroporphyrin folgende Formel eines 1,3,5,8-Tetramethyl-6,7-dipropionsäure-porphins allein in Frage:



Wir haben nun diese durch die Synthese erhärtet. Ein Körper obiger Formulierung mußte entstehen, wenn man das zweifach bromierte Methen I aus carbäthoxylierter Kryptopyrrolcarbonsäure in der Bernsteinsäureschmelze mit dem Methen (II) aus 2,3-Dimethylpyrrol und 2,4-Dimethylpyrrol-α-aldehyd umsetzte.



I



II

Methen I ist schon früher beschrieben worden und hat für zahlreiche Synthesen Verwendung gefunden. Methen II bildet sich in guter Ausbeute durch Verwendung obiger Komponenten mit Bromwasserstoff als Kondensationsmittel. Durch Versetzen mit Ammoniak ist die freie Base erhältlich; bemerkenswerterweise übt diese sowie Chlor- und Bromhydrat des Methens starken Niesreiz aus — eine Erfahrung, die wir schon öfter bei Methenen gemacht haben.[2]) Bei der Umsetzung von Methen I und II in der Bernsteinsäureschmelze war die Porphyrin-Ausbeute schlecht und wir wandten deshalb wieder den Kunstgriff der Aufbromierung[3]) an. Es entstand hierbei das bromwasserstoffsaure Salz eines zweifach gebromten Methens.

Da die Aufbromierung für die Porphyrinsynthese in diesem Fall von beträchtlichem Vorteil war, ist es fraglich, ob die Bromatome in

[1]) S = CH_2CH_2COOH.

[2]) Vgl. z. B. B. 47, 3271 (1914).

[3]) A. 459, 56 (1927).

Digitized by Google

β-Stellung oder in die α-ständigen Methylgruppen eingetreten sind. Auf oxydativem Wege soll der Nachweis des Ortes des Halogens noch erbracht werden.

Die Bernsteinsäureschmelze der beiden Methene ergab in mäßiger Ausbeute ein Porphyrin, das in einen gut krystallisierten Ester übergeführt werden konnte, der nach Analyse, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt (220°) mit Deuteroporphyrinester identisch war.

In der Mutterlauge war noch ein zweites Porphyrin mit höherer Salzsäurezahl und nach Rot verlagertem spektroskopischen Befund vorhanden. Als Ester krystallisierte auch dieses gut, es besitzt einen Schmelzpunkt von 232° und gibt mit Deuteroporphyrin-dimethylester eine deutliche Depression. Die Ausbeute hat noch nicht zu einer näheren Untersuchung gereicht; wahrscheinlich wird es sich um einen einfach gebromten Deuteroporphyrinester handeln, denn wenn man die Bernsteinsäureschmelze, die Entbromung zur Folge hat, längere Zeit fortsetzt, so tritt dieses Porphyrin nicht oder nur spurenweise auf.

Zur weiteren Identifizierung haben wir die Bromierung des Deuteroporphyrin-esters durchgeführt. Es entsteht zunächst ein prachtvoll krystallisierender Perbromkörper vom Schmelzp. 138°, der bei der Behandlung mit Aceton das locker gebundene Brom abgibt. Nach der Analyse handelt es sich um Dibrom-deuteroporphyrinester. Der Schmelzpunkt (274°) war um 10° höher als der des Bromkörpers aus dem Naturprodukt. Wir haben deshalb den Dibromester aus natürlichem Deuteroporphyrin noch zweimal umkrystallisiert, der Schmelzpunkt lag dann bei 267°, der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression. Spektroskopisch war absolute Übereinstimmung vorhanden. Noch höher, bei 284° [1]), schmilzt der Ester des Bromporphyrins I, der sich als identisch mit Dibrom-deuteroporphyrinester erwies; vielleicht liegt auch hier ein Fall von Di- oder Poly-morphismus vor, wie wir ihn beim Koproporphyrin-III-ester eindeutig beobachten konnten. Dieser tritt in zwei Modifikationen [2]) auf, die eine schmilzt bei 146°, die zweite bei 167—170° unscharf; die zweite Form scheint noch nicht völlig rein zu sein. Nähere Mitteilung hierüber erfolgt bald.

[1]) Neuerdings wurde der Schmelzp. 277° beobachtet.

[2]) Vgl. hierzu auch die Ausführungen H. 175, 76 (1928) und A. 461, 227 (1928). — Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert angegeben.

Digitized by Google

Zur weiteren Klarstellung haben wir dann den Dibrom-deuteroporphyrin-dimethylester in das komplexe Kupfersalz übergeführt und es verglichen mit dem Kupfersalz des Bromporphyrin-I-esters. Beide erwiesen sich als absolut identisch; auch der Mischschmelzpunkt ergab keine Depression.

Aus all den angegebenen Daten erfolgt eindeutig die Übereinstimmung zwischen analytischem und synthetischem Produkt[1]) und die gelungene Deuteroporphyrin-Synthese bildet gleichzeitig eine neue Beweisführung für die Anordnung der Seitenketten des Hämins, wie sie auf Grund der Mesoporphyrin-Synthese erkannt wurde. Auch ist eine neue Möglichkeit für die Synthese des Hämins eröffnet. Gelingt es, in Deuteroporphyrin bzw. Deuterohämin in die beiden β-Methingruppen Reste einzuführen, so muß der Aufbau des Hämins möglich sein. Unter Einwirkung von Essigsäureanhydrid scheint tatsächlich, wie mit Herrn Zeile gefunden wurde, die Einführung von Acetyl möglich zu sein. Wenigstens ist in dem krystallisierten Produkt, Schmelzpunkt des Esters 228—230°, eine starke Verschiebung der Absorptionsstreifen nach Rot zu beobachten, nämlich:

In essigsäurehaltigem Äther: I. 641,2; II. 586,3; III. 547,7; IV. 511,5.
In 3-proc. HCl: I. 606,9; II. 561,8.

Versuche.

(4,5-Dimethylpyrryl)-(2,4-dimethylpyrrolenyl)-methenbromhydrat (II).

1 g 2,3-Dimethylpyrrol[2]) und 1,3 g 2,4-Dimethyl-5-formylpyrrol werden unter schwachem Erwärmem in wenig Alkohol gelöst und 3—4 ccm konz. Bromwasserstoffsäure (D = 1,49) hinzugegeben. Nach kurzem Stehen, sofort beim Reiben mit dem Glasstab, beginnt das Methenbromhydrat

[1]) Anmerkung bei der Revision: Auch der Misch-Schmelzpunkt mit dem „Pyro-Ester" Schumms (H. 178, 1 [1928]) ergab keinerlei Depression, ebensowenig der der Eisensalz-, Kupfersalz-, Dibrom-Ester. Die Salzsäurezahlen der Porphyrine waren auch übereinstimmend 0,3. „Pyroporphyrin" und Deuteroporphyrin sind also identisch.

[2]) Dargestellt nach B. 61, 1080 (1928).

Digitized by Google

in bräunlich roten Krystallen auszukrystallisieren, wobei fast alles erstarrt. Das abgesaugte Produkt wird zuerst mit bromwasserstoffsäurehaltigem Alkohol, dann mit Wasser gewaschen. Ausbeute an Rohprodukt: 2,2 g.

Das Methenbromhydrat ist löslich in Chloroform, heißem Alkohol, heißem Eisessig. Beim Umkrystallisieren des Bromhydrats oder des analog dargestellten Chlorhydrats wurden verschiedentlich bläulich fluorescierende Krystalle, andererseits wieder rote Nadeln erhalten, die aber unter sich identisch waren, da dieselbe freie Base resultierte. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Bei 185° Dunkelfärbung. Schmelzpunkt unter Zersetzung 217°. Konstant getrocknet wurde im Vakuum bei 100°.

4,910 mg Subst.: 10,000 mg CO_2, 2,655 mg H_2O. — 3,279 mg Subst.: 0,305 ccm N (20°, 726 mm). — 6,378 mg Subst.: 4,32 mg AgBr.

$C_{18}H_{17}N_2Br$	Ber.	C 55,52	H 6,09	N 9,97	Br 28,43
	Gef.	„ 55,55	„ 6,05	„ 10,35	„ 28,82.

Freie Base. Das Chlorhydrat wird in wenig Alkohol unter Erwärmen gelöst und nun tropfenweise verdünntes Ammoniak bis zur Trübung (Farbumschlag von Grün nach Braunrot) zugegeben, nochmals erwärmt und auskrystallisieren lassen. Schöne, oft in Rosetten angeordnete Nadeln. Aus Alkohol umkrystallisiert Schmelzp. 115° (korr.). Im Vakuum bei 30° konstant getrocknet.

4,472 mg Subst.: 12,675 mg CO_2, 3,185 mg H_2O. — 2,927 mg Subst.: 0,382 ccm N (18°, 716 mm).

$C_{18}H_{16}N_2$	Ber.	C 78,00	H 8,00	N 14,00
	Gef.	„ 77,30	„ 7,97	„ 14,42.

Methen-bromhydrat, -chlorhydrat und freie Base üben starken Niesreiz aus.

Bromierung des Methenbromhydrats.

0,5 g (4,5-Dimethylpyrryl)-(2,4-dimethylpyrrolenyl)-methenbromhydrat werden in etwa 50 ccm heißem Eisessig gelöst und in der Siedehitze 4 Mol Brom (= 0,62 g), in wenig Eisessig gelöst, hinzugegeben. Starke Bromwasserstoffentwicklung tritt auf. Das Bromprodukt beginnt schon in der Hitze in schönen roten Nadeln auszukrystallisieren. Nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und mit wenig Eisessig gewaschen. Ausbeute 0,6—0,7 g.

Digitized by Google

Zur Analyse aus Eisessig umkrystallisiert. Der Bromkörper schmilzt nicht unter 300°; ab etwa 220° Dunkelfärbung. Im Vakuum bei 100° konstant getrocknet.

4,441 mg Subst.: 5,925 mg CO_2, 1,525 mg H_2O. — 3,893 mg Subst.: 0,252 ccm N (20°, 720 mm). — 5,841 mg Subst.: 7,435 mg AgBr.

$C_{18}H_{16}N_2Br_2$	Ber.	C 35,55	H 3,44	N 6,38	Br 54,63
	Gef.	„ 36,39	„ 3,84	„ 7,14	„ 54,17.

Synthese des Deuteroporphyrins.

1,5 g (4,5-Dimethylpyrryl)-(2,4-dimethylpyrrolenyl)-methenbromhydrat und 2,9 g Bis(2-brom-3-methyl-4-propionsäure-5-pyrryl)-methenbromhydrat werden mit dreifacher Menge Bernsteinsäure (= 13,4 g) im Ölbad 1—1½ Stunden auf 180—190° in kleinen Portionen zu je etwa 1 g erhitzt. Die Schmelze wird zunächst mit heißem Wasser ausgezogen, um die Bernsteinsäure zu entfernen. Der Rückstand wird fein zerrieben und mehrmals mit Eisessig und konz. Salzsäure ausgezogen, die Lösung auf etwa 10 Proc. Salzsäure verdünnt, filtriert und das Porphyrin in Äther getrieben. Zur Reinigung von beigemengtem Methen wird die Willstättersche Salzsäure–Äthermethode angewandt. Es hat sich die früher schon festgestellte Beobachtung[1]) bestätigt, daß das Deuteroporphyrin glatt in 1-proc. HCl geht. Nur ein verschwindend geringer Anteil des entstandenen Porphyrins konnte erst mit 25-proc. HCl aus dem Äther herausgeholt werden. Wegen zu geringer Menge konnte dieser Anteil an Porphyrin nicht in krystallisiertem Zustand gefaßt werden.

Am zweckmäßigsten, sowohl in bezug auf eine rasche Aufarbeitung, als auch auf eine schnelle Beseitigung der Methenverunreinigung, hat sich die Ausflockung des Porphyrins aus der etwa 10 Proc. salzsauren, filtrierten Lösung mittels krystallisiertem Natriumacetat erwiesen. Das ausgeflockte, verhältnismäßig gut filtrierbare Porphyrin wird mit Wasser gründlich ausgewaschen und in verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert und mit Ammoniak oder besser verdünnter Natronlauge aus der Salzsäure in Äther ge-

[1]) H. 161, 27 (1926).

Digitized by Google

trieben, die Hauptmenge in 1-proc. HCl fraktioniert und das reine Porphyrin nach nochmaligem Aufnehmen in reinen Äther direkt aus diesem krystallisiert. Das trockne Porphyrin wurde mit methylalkoholischer Salzsäure in bekannter Weise verestert. Der Ester wurde wie das Porphyrin selbst aus Äther krystallisiert. Ausbeute 40 mg. Die Komponenten allein mit Bernsteinsäure erhitzt, lieferten kein Porphyrin. Schmelzp. 220°. Mit analytischem Material keine Depression. Im Vakuum bei 70° konstant getrocknet.

4,549 mg Subst: 11,830 mg CO_2, 2,710 mg H_2O. — 5,435 mg Subst.: 0,524 ccm N (17°, 719 mm).

$C_{32}H_{34}O_4N_4$	Ber.	C 71,34	H 6,36	N 10,41
	Gef.	„ 70,92	„ 6,67	„ 10,74.

Aus Chloroform–Methylalkohol krystallisiert der Deuteroporphyrin-dimethylester in schönen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Schmelzp. 219—220°. Im Vakuum bei 75° konstant getrocknet.

4,813 mg Subst.: 12,530 mg CO_2, 2,765 mg H_2O. — 3,849 mg Subst.: 0,364 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{32}H_{34}O_4N_4$	Ber.	C 71,34	H 6,36	N 10,41
	Gef.	„ 71,00	„ 6,43	„ 10,52.

Spektroskopische Daten des synthetischen Deuteroporphyrins und seiner Derivate. In Äther aus 1-proc. HCl:

I. $\underbrace{625{,}2—617{,}4}_{621{,}3}$ (schwacher Schatten um 610,2); II. schwach 594,9; III. $\underbrace{581{,}6—571{,}2}_{576{,}4}$; IV. $\underbrace{567{,}8—562{,}6}_{565{,}2}$ (sehr schwacher Schatten 556,0); V. $\underbrace{533{,}5—517{,}2}_{525{,}3}$; VI. $\underbrace{508{,}3 \text{ bis etwa } 477{,}3}_{\text{etwa } 492{,}8}$; E.-Abs. ab etwa 445.

Reihenfolge der Intensität: VI, V, I, IV, III, II.

In Pyridinäther:

I. $\underbrace{623{,}2—620{,}3}_{621{,}8}$ (sehr schwacher Schatten um 611,5); II. sehr schwach 595,1; III. schwach $\underbrace{580{,}0—572{,}4}_{576{,}2}$; IV. $\underbrace{568{,}9—565{,}5}_{567{,}2}$ (sehr schwacher Schatton um 557,5); V. $\underbrace{529{,}3—521{,}8}_{525{,}6}$; VI. $\underbrace{503{,}8—480{,}1}_{491{,}9}$; E.-Abs. ab 426.

Reihenfolge der Intensität: VI, V, I, IV, III, II.

Digitized by Google

Dimethylester in Chloroform:

I. 624,2—615,7 (619,9) (schwacher Schatten um 594,0); II. 579,9—571,1; (575,5)

III. 567,7—562,4; (565,0) IV. 537,2—522,3; (529,8) V. 509,4 bis etwa 482,6; (etwa 496,0) E.-Abs. ab 433,0.

Reihenfolge der Intensität: V, IV, I, III, II.

Infolge der schlechten Ausbeute an Porphyrin wurde die eine Komponente, nämlich das (4,5-Dimethylpyrryl)-(2,4-dimethylpyrrolenyl)-methenbromhydrat mit 4 Mol Brom bromiert. Die Cariusbestimmung ergab 3 Atome Brom pro Molekül. Ob die beiden Bromatome in die beiden α-ständigen Methylgruppen oder in die freien β-Stellungen eingetreten sind, steht noch nicht fest (vgl. S. 179 bzw. 180).

3,25 g bromiertes Methenbromhydrat und 4,09 g Bis-(2-brom-3-methyl-4-propionsäure-5-pyrryl)-methenbromhydrat werden mit dreifacher Menge Bernsteinsäure (= 22 g) in Portionen zu 1 g im Ölbad auf 180—190° 1—1½ Stunden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie oben bereits angegeben. Die Hauptmenge des erhaltenen Porphyrins ging wieder in 1-proc. HCl, der restliche Porphyrin-Anteil wurde aus der ätherischen Lösung mit etwa 10-proc. HCl nahezu quantitativ herausgeholt. Im spektroskopischen Verhalten weicht diese Fraktion vom Deuteroporphyrin nicht unwesentlich ab. Dieses sogenannte „Restporphyrin" von höherer Salzsäurezahl wurde ebenfalls verestert und aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 232°. Mit Deuteroporphyrin-dimethylester ergibt es deutliche Depression. Der Mischschmelzpunkt lag bei 212°. Ausbeute 5,3 mg.

Spektroskopischer Befund.

Restporphyrin-methylester. In Chloroform:

I. 625,1—618,7 (621,9) (schwacher Schatten bei 593,0); II. 580,5—571,7; (576,1)

III. 570,0—563,3; (566,7) IV. 540,1—527,0; (533,6) V. 511,5—491,0; (501,3) E.-Abs. 434.

Reihenfolge der Intensität: V, IV, I, III, II.

Nähere Mitteilung über dieses Porphyrin erfolgt später.

Digitized by Google

An Deuteroporphyrin-dimethylester wurden aus diesem Ansatz 95 mg erhalten. Die Ausbeute steigt also wesentlich, wenn die eine Komponente (II) bromiert wird.

Erhitzte man die beiden Komponenten mit Bernsteinsäure etwa $^3/_4$ Stunden auf 210°, so konnte die gesamte Porphyrinmenge in 1-proc. Salzsäure getrieben werden. Eine höhere Fraktion war nicht oder nur spurenweise vorhanden.

Eisensalz des Deuteroporphyrins. Deuterohämin wurde durch Versetzen der Lösung des freien Porphyrins in Eisessig mit Ferroacetat (aus Ferrum reductum frisch bereitet), das einige Körnchen Kochsalz und 1 Tropfen konz. Salzsäure enthält, erhalten. Umkrystallisiert durch Lösen in Pyridin–Chloroform und Eingießen in heißen, mit Natriumchlorid gesättigten Eisessig; rautenförmige Blättchen.

Im Vakuum bei 80° konstant getrocknet.

4,118 mg Subst: 9,035 mg CO_2, 1,935 mg H_2O, 0,540 mg Fe_2O_3. — 3,170 mg Subst.: 0,279 ccm N (21°, 719 mm). — 3,431 mg Subst.: 0,820 mg AgCl.

$C_{30}H_{28}O_4N_4FeCl$.

Ber.	C 60,05	H 4,71	N 9,35	Fe 9,31	Cl 5,91
Gef.	„ 59,84	„ 5,26	„ 9,67	„ 9,16	„ 5,91.

Absorption. In Pyridin + Hydrazin: I. $\underbrace{550{,}1—539{,}8}_{544{,}9}$; II. breit, verwaschen Maximum etwa 515,3; E.-Abs. ab 438.

Eisensalz des Methylesters. Die Eiseneinführung in den Ester geschieht in analoger Weise wie beim freien Porphyrin. Aus Chloroform–Eisessig umkrystallisiert, resultieren sechsseitige Blättchen mit stumpfen Winkeln. Schmelzp. 250°. Im Vakuum bei 80° konstant getrocknet.

1,830 mg Subst.: 0,151 ccm N (21°, 719 mm). — 4,369 mg Subst.: 1,020 mg AgCl. — 4,366 mg Subst.: 0,547 mg Fe_2O_3.

$C_{32}H_{32}O_4N_4FeCl$	Ber.	N 8,95	Cl 5,65	Fe 8,90
	Gef.	„ 9,06	„ 5,91	„ 8,77.

Absorption. In Pyridin + Hydrazin:

I. $\underbrace{548{,}2—539{,}8}_{544{,}0}$; II. breit, verwaschen Maximum etwa 515,3; E.-Abs. ab 436.

Digitized by Google

Dibrom-deuteroporphyrin-dimethylester.

40 mg Ester werden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit einem beträchtlichen Überschuß (zehnfache Menge) 30-proc. Brom–Eisessiglösung vorsichtig versetzt. Es wird noch kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach mehrstündigem Stehen wird der prachtvoll krystallisierte Perbromkörper abgesaugt und mit Eisessig gewaschen. Fächerartige Gebilde vom Schmelzp. 138° (nicht umkrystallisierbar). Man löst in Aceton und versetzt nach etwa 1—2-stündigem Stehen mit Wasser, wobei schon nach kurzer Zeit das Umsetzungsprodukt amorph ausfällt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen, wobei der stechende Geruch von Bromaceton deutlich wahrnehmbar ist, wird das partiell entbromte Porphyrin in Chloroform aufgenommen, die Lösung getrocknet, eingeengt und mit heißem Methylalkohol der Dibrom-deuteroporphyrin-dimethylester in rautenförmigen, schön ausgebildeten Blättchen erhalten. Zur Analyse zunächst aus Chloroform–Methylalkohol, dann aus Pyridin umkrystallisiert. Schmelzp. 274°, kurz vor dem Schmelzen deutliche Sinterung. Ausbeute 35 mg. Mit analytischem Material keine Depression.

Im Vakuum bei 80° konstant getrocknet.

5,065 mg Subst.: 10,250 mg CO_2, 2,155 mg H_2O. — 3,028 mg Subst.: 0,226 ccm N (24°, 727 mm). — 11,387 mg Subst.: 6,19 mg AgBr.

$C_{32}H_{32}O_4N_4Br_2$	Ber.	C 55,17	H 4,63	N 8,05	Br 22,96
	Gef.	„ 55,19	„ 4,76	„ 8,21	„ 23,13.

Absorptionsspektrum. In Chloroform:

I. $\underbrace{627{,}9—622{,}3}_{625{,}1}$ (schwacher Schatten um 597,6); II. $\underbrace{583{,}8—576{,}1}_{579{,}9}$;

III. $\underbrace{572{,}6—567{,}1}_{569{,}9}$; IV. $\underbrace{541{,}2-527{,}3}_{534{,}2}$; V. $\underbrace{513.9—484{,}4}_{499{,}2}$; E.-Abs. ab 440.

Reihenfolge der Intensität: V, IV, I, III, II.

Kupfersalz des Dibrom-deuteroporphyrin-dimethylesters.[1])

Der Dibromester wird in heißem Pyridin gelöst und mit einer heißen Lösung von Kupferacetat in Eisessig versetzt, bis die Farbe

[1]) Mit analytischem Material dargestellt.

Digitized by Google

nach Blaurot umschlägt. Beim Erkalten krystallisiert das Kupfersalz in leuchtend roten, messerklingenförmigen Nadeln aus. Zur Analyse aus Pyridin-Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 288°. Im Vakuum bei 80° konstant getrocknet. Mit dem Kupfersalz des Bromporphyrin-I-esters keine Depression.

4,371 mg Subst.: 8,070 mg CO_2, 1,715 mg H_2O. — 3,463 mg Subst.: 0,238 ccm N (22°, 724 mm). — 5,160 mg Subst.: 2,505 mg AgBr.

$(C_{32}H_{30}O_4N_4Br_2)Cu$.

Ber.	C 50,69	H 4,00	N 7,39	Br 21,10
Gef.	„ 50,35	„ 4,39	„ 7,58	„ 20,66.

Spektroskopischer Befund:

a) Kupfersalz in Chloroform:

I. $\underbrace{573{,}3—556{,}2}_{564{,}7}$; II. $\underbrace{534{,}8—518{,}8}_{526{,}8}$; E.-Abs. ab 425,5.

b) Kupfersalz in Pyridin:

I. $\underbrace{579{,}5—560{,}5}_{570{,}0}$; II. $\underbrace{544{,}0—526{,}2}_{535{,}1}$; E.-Abs. ab 436,5.

Zur Kenntnis der Chlorophylle. I. Über Ätioporphyrine aus Blatt- und Blutfarbstoff-Porphyrinen[1];

von *H. Fischer* und *A. Treibs.*

(Eingelaufen am 13. August 1928.)

Von Willstätter ist in grundlegenden Arbeiten Blut- und Blattfarbstoff auf eine gemeinschaftliche Stammsubstanz, das *Ätioporphyrin*, zurückgeführt worden. Aus Blutfarbstoff entsteht das Ätioporphyrin in relativ übersichtlicher Reaktion, während die Chlorophyll-Porphyrine, aus denen Willstätter durch Abbau das Ätioporphyrin gewann, durch alkalischen Abbau aus Chlorophyll sich

[1] Dem Versuchsteil ist eine Inhaltsübersicht vorangestellt.

Digitized by Google

bilden, eine Reaktion, die nach Willstätters Feststellungen noch nicht eindeutig aufgeklärt ist.

Bisher hatte man an Isomeriemöglichkeiten beim Ätioporphyrin nicht gedacht, und die Identitätsfeststellung Willstätters zwischen Ätioporphyrin aus Chlorophyll und Ätioporphyrin aus Blutfarbstoff beschränkt sich auf den Nachweis der Übereinstimmung bei der Elementaranalyse und in den wichtigsten Eigenschaften. Allerdings wurde beim Ätioporphyrin aus Blutfarbstoff, über Hämoporphyrin gewonnen, ein schwer erklärliches Defizit im Kohlenstoff festgestellt.[1]) Willstätters Analysen stimmten am besten auf eine Formel mit 31 Kohlenstoffatomen. Vor einigen Jahren nahmen wir diese Untersuchung von neuem auf, überzeugten uns, daß Hämoporphyrin nicht einheitlich[2]) ist und übertrugen die Ätioporphyrin-Reaktion auf Mesoporphyrin und ein natürliches Porphyrin, das Uroporphyrin. In beiden Fällen gelang die Decarboxylierung und aus Uroporphyrin wurde ein Ätioporphyrin von völlig einheitlichem Krystallhabitus erhalten, während die Ätioporphyrine anderweitiger Darstellung zumeist verschiedene Krystallausbildung aufwiesen, wodurch die Frage der Identifizierung noch schwieriger war, um so mehr, als auch die Schmelz- und Mischschmelzpunkte wenig charakteristisch sind.

Inzwischen hatten wir auf Grund der Synthese die Frage nach der Konstitution und der elementaren Zusammensetzung des Ätioporphyrins gelöst, es besitzt 32 Kohlenstoffatome und leitet sich vom Porphinkern ab, der durch Vereinigung von 4 Pyrrolkernen und 4 Methingruppen entsteht. Ätioporphyrin ist dann ein Tetramethyltetraäthylporphin und von einem Körper dieser Konstitution sind 4 Isomere möglich, die auch durch Synthese gewonnen wurden und die in den Eigenschaften verschieden sind. Daß diese Anschauungen zu Recht bestehen, wurde durch die Synthese analoger Porphyrine, z. B. der Kopro-

[1]) H. 87, 497 (1913).

[2]) H. Fischer u. Röse, H. 87, 17 (1913); H. Fischer u. R. Müller, H. 142, 127 (1924).

Digitized by Google

porphyrine, weiter erhärtet. Diese Porphyrine enthalten Propionsäurereste und besitzen in Form ihrer Ester scharfe Schmelzpunkte. Die isomeren Koproester gaben miteinander Schmelzpunktsdepressionen und so sind die oben angedeuteten Isomerieverhältnisse klar bewiesen.

Weiter wurde dann durch Synthese und Abbau gezeigt, daß die zwei wichtigsten natürlichen Porphyrine, *Uro-* und *Koproporphyrin*, eine andere Anordnung der Seitenketten im Porphinkern besitzen, als dies im Hämin der Fall ist.

Überblickt man das Resultat der bis hierhin erhaltenen analytischen und synthetischen Ergebnisse, so geht daraus für das Chlorophyll-Ätioporphyrin mit großer Wahrscheinlichkeit die Konstitution eines Tetramethyl-tetraäthylporphins hervor, d. h. es mußte mit einem der vier synthetisierten Ätioporphyrine identisch sein. Die Identifizierung der Ätioporphyrine ist, wie oben auseinander gesetzt, schwierig und es lag nahe, statt der Ätioporphyrine besonders die Monocarbonsäuren, die Willstätter aus Chlorophyll erhalten hat, zum Vergleich heranzuziehen. *Phyllo-* und *Pyrroporphyrin*, miteinander isomer, waren beschrieben und wenn Ätioporphyrin aus Chlorophyll die oben angedeutete Konstitution besaß, so mußten die Monocarbonsäuren sich vom Ätioporphyrin dadurch ableiten, daß an Stelle eines Äthylrestes ein Propionsäurerest steht.

Vor kurzem haben wir die Bearbeitung der acht theoretisch möglichen Monocarbonsäuren begonnen und über die Synthese von 6 Isomeren berichtet. Die 6 Isomeren, wohl charakterisiert durch scharfe Schmelzpunkte der Ester, erwiesen sich als *nicht identisch* mit den einsäurigen Chlorophyll-Porphyrinen. Spektroskopisch stimmten die synthetischen Porphyrine untereinander überein, so daß mit der größten Wahrscheinlichkeit auch für die zwei übrigen derselbe spektroskopische Befund zu folgern ist. Die Monocarbonsäuren waren nun spektroskopisch verschieden von den Monocarbonsäuren Willstätters und so war es im hohem Maße wahrscheinlich, daß letztere und das Chlorophyll-ätioporphyrin eine andere Zusammensetzung besitzen als das Ätioporphyrin aus Mesoporphyrin. Wir sprachen

Digitized by Google

schon in der Arbeit über die Synthese der Porphin-monocarbonsäuren die Vermutung aus, daß Phyllo- und Pyrroporphyrin niedere Homologe sind. Für diese Auffassung können auch die Analysenzahlen Willstätters in der Chlorophyllreihe herangezogen werden. Sie weisen auf ein C-Atom weniger als in der Reihe des Blutfarbstoffs hin und aus all diesen Gründen ergab sich die Notwendigkeit, die Bearbeitung des Chlorophyll-ätioporphyrins neu aufzunehmen, um diese Frage zu entscheiden und um festzustellen, ob Chlorophyll-Ätioporphyrin zu den natürlichen Porphyrinen oder zum Blutfarbstoff in Beziehungen steht.

Willstätter hat mit Hilfe der Natronkalkmethode die Decarboxylierung der Phylline durchgeführt. Schon mit Richard Müller haben wir[1]) bei der Decarboxylierung des Mesoporphyrins diese Methode verlassen und vorgezogen, durch schnelles Erhitzen der Porphyrine bzw. Phylline im Vakuum die Brenzreaktion durchzuführen. Diese Methode haben wir noch verfeinert durch Verfolgen der Reaktion mit der Geislerluftpumpe, die die Gasentbindung sofort anzeigt und auch die Analyse des Gases ermöglicht. Versuche in größerem Maßstab haben wir dann mit Hilfe der Volmerluftpumpe im Metallbad durchgeführt, wobei auf die Temperatur erhitzt wurde, die bei den Vorversuchen mit der Geislerluftpumpe als die günstigste ermittelt war. Mesoporphyrin kam zunächst wieder zur Untersuchung, die Decarboxylierung erfolgte glatt, die Ausbeute stieg aber nicht über 10 Proc. Die Analyse des Ätioporphyrins stimmte scharf auf 32 C-Atome, nur im Wasserstoff ist ein minimales Defizit vorhanden. Die Krystallisation des Ätioporphyrins war absolut einheitlich, es waren schöne Rhomben. Ähnlichkeit mit Ätioporphyrin III, von dem sich ja der Blutfarbstoff ableitet, war nicht vorhanden. Der Schmelzpunkt war um 9° höher als bei Ätioporphyrin III. Auffallenderweise hat sich in der Krystallausbildung keine Übereinstimmung mit einem der bekannten Ätioporphyrine ergeben, jedoch haben wir auch die Untersuchung nach

[1]) H. **142**, 120 (1925).

Digitized by Google

dieser Richtung nicht weiter fortgesetzt, weil das Problem der Anordnung der Seitenketten in der Farbstoffkomponente des Blutfarbstoffs inzwischen ja durch Synthese des Mesoporphyrins gelöst ist. Vielmehr interessierte uns, ob nicht ein partieller Abbau des Mesoporphyrins zu einer Monocarbonsäure möglich sei, die ja in der Chlorophyllreihe leicht gelingt. Jedoch wurde keinerlei Beobachtung in diesem Sinne gemacht. Vielleicht werden in der Chlorophyllreihe eine oder mehrere Carboxylgruppen wie beim Uroporphyrin[1]) in Malonsäurestellung sich befinden; hierüber werden ja wohl synthetische und analytische Versuche bald Aufklärung geben.

Wir haben dann weiter das mit Kotter beschriebene *Bromporphyrin I*, das identisch[2]) ist mit Dibrom-deuteroporphyrin, der Decarboxylierungsreaktion unterworfen, die auch hier gelang und zu einem krystallisierten basischen Porphyrin führt, das nach der spektroskopischen Untersuchung und der Salzsäurezahl mit dem Decarboxylierungsprodukt aus Deutero-porphyrin übereinstimmte. Es ist also hierbei offenbar das Kernbrom eliminiert, ein Zeichen dafür, daß starke Reduktionsprozesse erfolgen [vgl. auch die Bildung von Ätioporphyrin aus Protoporphyrin[3])], wie überhaupt die Ätioporphyrinbildung ein sehr einschneidender Vorgang ist. Die Bildung des Deutero-ätioporphyrins spricht auch im Sinne der Identität von Bromporphyrin I mit Dibromdeuteroporphyrin und in Übereinstimmung mit diesem Versuchsergebnis steht das Resultat der totalen Reduktion des Bromporphyrins mit nachfolgender Oxydation, die wir als neue Abbaumethode der Porphyrine versucht haben und zwar deshalb, weil insbesonders bei schwer löslichen Porphyrinen oft die direkte Oxydation nur schwierig durchzuführen ist. Wir haben deshalb mit Jodwasserstoff–Eisessig zunächst reduziert und die Basen dann mit Bleidioxydschwefelsäure nach Willstätter oxydiert, wobei lediglich Citraconimid entstand, keinerlei Methyläthyl-maleinimid.

[1]) Vgl. zu diesen Anschauungen H. 96, 153 (1915), sowie Küster, Chemie d. Zelle und Gewebe 12, 340 (1926).

[2]) H. 177, 321 (1928). [3]) H. 154, 44 (1926).

Digitized by Google

Wäre im Bromporphyrin I außer einem Kernbrom noch eine bromhaltige Seitenkette wie wir früher angenommen hatten, vorhanden, so wäre Reduktion zu Äthyl zu erwarten gewesen und es hätte Methyläthyl-maleinimid auftreten müssen. Die Säurefraktion wurde direkt verarbeitet und es konnte hier Hämopyrrolcarbonsäure gewonnen werden, die durch Überführung ins Oxim als solche charakterisiert wurde.

Weiter untersuchten wir Proto- und Hämoporphyrin. Beim Protoporphyrin entstand in schlechter Ausbeute Ätioporphyrin ohne Andeutung von Proto-ätioporphyrin, dessen Anwesenheit seinerzeit mit Pützer wahrscheinlich gemacht werden konnte.[1]) Der Unterschied in den Versuchen erklärte sich durch die verschiedenen Versuchsanordnungen. Damals haben wir durch schnelles und kurzes Erhitzen im Vakuum decarboxyliert.

Beim Hämoporphyrin konnte kein eindeutiges Resultat erhalten werden, hier liegt es aber zweifellos an der Unreinheit des Ausgangsmaterials. Hämoporphyrin ist außerordentlich schwer in reinem Zustand zu erhalten und erst neuerdings haben wir die Versuche so leiten können, daß vielleicht ein leidlich einheitliches Porphyrin isolierbar ist. Hämoporphyrin ist trotz glänzender Krystallisationsfähigkeit kein einheitliches Porphyrin und nach den bisherigen Resultaten tritt bei der Hämoporphyrinbildung Absprengung einer Seitenkette ein unter Bildung einer freien Methingruppe, während die zweite wahrscheinlich teils als Äthyl, teils als Oxäthyl enthalten ist. Dadurch ist die Trennung außerordentlich erschwert.

Wir haben uns überzeugt, daß in Hämoporphyrin festhaftendes Brom einführbar ist und zwar im wesentlichen *ein* Atom Brom. So dürfte sich mit Sicherheit auf oxydativem Wege der durch den Eintritt des Broms gekennzeichnete Pyrrolkern als Bromcitraconimid nachweisen lassen, genau so wie wir dies beim Dibrom-deuteroporphyrin gemacht haben. Mitteilung über diese Untersuchung erfolgt bald.

---

[1]) H. **154**, 44 (1926).

Digitized by Google

Wir gingen nunmehr die Decarboxylierung des Deuteroporphyrins[1]) an, das bekanntlich zwei freie Methingruppen trägt. Dieses spaltete Kohlensäure unter starken Zersetzungserscheinungen ab. Die Ausbeute betrug aus $^1/_2$ g nur 5 mg reines krystallisiertes Material. Daß in ihm *Deutero-ätioporphyrin* vorliegt, haben wir durch Bromierung bewiesen, die Dibrom-deutero-ätioporphyrin ergab. Die Brombestimmung ergab zwar ein Zuviel von 2,7 Proc. Brom, trotzdem kann es keinem Zweifel unterliegen, daß tatsächlich Dibrom-deutero-ätioporphyrin vorliegt. Deuterohämin gab bei der Decarboxylierung keine höhere Ausbeute; auch hier betrug sie aus 1 g nur 8 mg. Im übrigen wird diese Untersuchung noch durch die Synthese des Deutero-ätioporphyrins bald vervollständigt werden.

Da für die Decarboxylierungsreaktion der Chlorophyll-Porphyrine vor allen Dingen Monocarbonsäuren in Frage kamen, die neuerdings synthetisch zugänglich geworden sind[2]), haben wir Monocarbonsäure VII, die sich vom Ätioporphyrin IV ableitet, der Brenzreaktion unterworfen. Hier trat ab 280° partielle Sublimation ein, bei 315° kam Kohlensäure. Die Decarboxylierung vollzog sich mit guter Ausbeute (etwa 20 Proc.); die Analyse stimmte auf *Ätioporphyrin*, wenn auch ein geringes Defizit im Wasserstoff und ein Zuviel im Stickstoff zu konstatieren ist. Aber auf keinen Fall, was das Wesentliche ist, ist eine Absprengung einer Seitenkette eingetreten, denn nach der Behandlung des Ätioporphyrins mit Brom und Entbromung des Perbromids mit Aceton betrug der Bromgehalt nur noch 4 Proc., bei einem zweiten Versuch war Br nur in Spuren nachzuweisen. Absprengung einer Seitenkette in irgendwelchem beträchtlichem Umfang ist also nicht eingetreten. Da wir bei der Destillation der Phyllopyrrolcarbonsäure[3]) Essigsäureabspaltung bzw. Bildung von Tetramethylpyrrol statt Phyllopyrrol beobachtet hatten, mußte auch hier an die Möglichkeit der

---

[1]) H. 161, 19 (1926). [2]) A. 461, 221 (1928).
[3]) H. 91, 185 (1914).

Digitized by Google

Essigsäureabspaltung gedacht werden, es war aber kein Anhaltspunkt hierfür zu finden.

Die Decarboxylierung des *Iso-uroporphyrins* ergab ein Ätioporphyrin vom Schmelzp. 356°.

Uroporphyrin wurde seinerzeit mit Hilger[1]) decarboxyliert und wir erhielten „Schmetterlinge". Schmetterlingskrystalle sind entweder ein äquimolekulares Gemisch von Ätioporphyrin I[2]) und II oder reines Ätioporphyrin III. Dem Uroporphyrin liegt Ätioporphyrin I zugrunde und es muß bei der Brenzreaktion eine Umlagerung in III erfolgen oder partielle Umlagerung von I in II. Bei der Wiederholung des Versuches ergab sich eine Abspaltung von Kohlensäure im Ausmaß von nahezu 8 Carboxylgruppen in Übereinstimmung mit der Theorie. Das Ätioporphyrin hatte einen Schmelzpunkt von 393—394°, was am besten auf Ätioporphyrin I stimmt. Die Abweichung in den Versuchsergebnissen (keine Schmetterlinge) hängt wohl in erster Linie von der Art der Durchführung der Brenzreaktion ab, damals haben wir kurz und schnell decarboxyliert, jetzt langsam.

Fassen wir das Ergebnis der Brenzreaktion der Blutfarbstoff-Porphyrine zusammen, so haben wir keinerlei Anhaltspunkte erhalten, daß etwa eine Seitenkette im ganzen abgesprengt würde. Dagegen verläuft die Brenzreaktion bedeutend schlechter, sobald freie Methingruppen vorhanden sind, wie dies ganz besonders das Beispiel des Deuteroporphyrins zeigt. Bei den Analysen der Ätioporphyrine fällt das Defizit im Wasserstoff und der relativ hohe Stickstoffgehalt oft auf.

Wir wandten uns nun den Chlorophyll-Porphyrinen zu und untersuchten zunächst die Dicarbonsäure *Rhodoporphyrin.* Rhodoporphyrin wurde nach nochmaliger gründlicher Reinigung analysiert, ebenso sein bei 269° schmelzender Ester. Die Analysen stimmen am besten auf 32 oder 33 Kohlenstoffatome; eine Formel mit 34 C-Atomen ist ausgeschlossen

[1]) H. **140**, 238 (1924).

[2]) Vgl. A. **459**, 62 (1927).

Digitized by Google

in Bestätigung der Resultate Willstätters[1]), eine Isomerie mit Mesoporphyrin ist nicht gegeben. Bei der Decarboxylierung des Rhodoporphyrins erhielten wir ein bemerkenswertes Resultat. Das Rhodo-ätioporphyrin krystallisiert gut und schmilzt bei 294° (korr.) in Übereinstimmung mit den Angaben von Willstätter. Die Analysen stimmen auf einen Gehalt von 30 oder 31 C-Atomen. Spektroskopisch war deutliche Verschiedenheit von Meso-ätioporphyrin und den mit letzterem spektroskopisch identischen synthetischen Ätioporphyrinen vorhanden. Die Verschiedenheit von diesen Ätioporphyrinen ergab weiter die Bromierungsreaktion, bei der ein fest gebundenes Brom in der schön krystallisierten Substanz festgestellt werden konnte. Die Analyse stimmte am besten auf 30 C-Atome. *Rhodohämin* gab bei der Decarboxylierung dasselbe Resultat.

Die Oxydation des Monobrom-rhodo-ätioporphyrins mußte mit 18 mg Substanz durchgeführt werden; Methyläthyl-maleinimid wurde nachgewiesen, daneben noch ein zweites Imid, das schwerer sublimierte. Zur Identifikation als Bromcitraconimid war die erhaltene Menge zu gering, wie überhaupt der Nachweis dieses Imids neben Methyläthyl-maleinimid in kleinen Mengen schwierig ist.

Immerhin war der Schmelzpunkt des Imids 135° (unscharf), während Methyläthyl-maleinimid bei 66° schmilzt, so daß die Anwesenheit eines zweitens Imids sichergestellt war.

Nachdem wir nun beim Hämatoporphyrin und Tetramethyl-hämatoporphyrin-Eisensalz bei der Bromierungsreaktion Absprengung zweier ungesättigter Seitenketten unter Kernbromierung beobachtet hatten, war natürlich das Eintreten dieser Reaktion beim Rhodo-ätioporphyrin auch möglich und es handelte sich darum, diesen Einwand zu widerlegen. Deshalb haben wir Brom-rhodo-ätioporphyrin nach Busch[2]) entbromt und das so wieder erhaltene Ätio-

---

[1]) Herrn Geheimrat Willstätter sind wir für Überlassung von Rhodoporphyrin zu großem Dank verpflichtet, ebenso für eine größere Menge Phäophytin.

[2]) Z. Ang. 38, 521 (1925). Daß die Buschsche Methode für die Enthalogenierung der gebromten Pyrrole brauchbar ist, wurde mit Herrn Lüttgen gezeigt. Beim 2,4-Dimethyl-3-acetyl-5-brompyrrol ist das Halogen außerordentlich fest gebunden [H. 87, 268 (1913)]; trotzdem

Digitized by Google

porphyrin war identisch mit Rhodo-ätioporphyrin. Es ist also durch die Bromierungsreaktion keine sekundäre Reaktion eingetreten, sondern wir müssen annehmen, daß im Rhodo-ätioporphyrin selbst eine freie Methingruppe vorhanden ist, eine Schlußfolgerung, die weiter bestätigt wird durch seine Identität mit *Pyrro-ätioporphyrin* und die Überführung von *Phyllo-ätioporphyrin* in *Pyrro-ätioporphyrin*, auf die wir gleich zu sprechen kommen.

Von besonderem Interesse mußte natürlich die Decarboxylierung der Monocarbonsäuren, des Pyrro- und Phylloporphyrins, sein, die nach Willstätter miteinander isomer sind. Wie schon früher mitgeteilt, stimmt der spektroskopische Befund unserer synthetischen Porphyrin-monocarbonsäuren mit denen des Phyllo- und Pyrroporphyrins nicht überein und demgemäß können Phyllo- und Pyrroporphyrin nicht als Tetramethyl-*tri*äthylporphin-monocarbonsäuren aufgefaßt werden. Nach den bisherigen Erfahrungen über synthetische Porphyrine mußte nun Phylloporphyrin als ein Gemisch aufgefaßt werden, seine Spektralerscheinung erinnert außerordentlich an die eines Gemisches von Proto- und Koproporphyrin und es war notwendig, Phyllo- und Pyrroporphyrin einer neuen Untersuchung zu unterziehen, die die Herren Treibs und Wiedemann übernommen haben. Es ist ihnen gelungen, hauptsächlich auf Grund der Willstätterschen Methoden der Fraktionierung mit Salzsäure–Äther, Phylloporphyrin aufzuteilen in zwei Porphyrine, nämlich Pyrro- und Phylloporphyrin, wobei wir den Namen Phylloporphyrin beibehalten, ihn aber beschränken auf den Bestandteil, der spektroskopisch dem Protoporphyrin ähnlich ist.

Die reinen Porphyrine unterzogen wir nun der Decarboxylierungsreaktion. Beim Pyrroporphyrin trat in guter Ausbeute Decarboxylierung ein; das erhaltene Ätioporphyrin

---

läßt es sich nach Busch glatt bestimmen und es läßt sich auch präparativ 2,4-Dimethyl-3-acetylpyrrol zurückgewinnen. Mit Herrn Hummel gelang auch nach der Buschschen Methode die Entbromung von Bromporphyrin I, die Deuteroporphyrin und ein Chlorin ergab.

Digitized by Google

erwies sich als restlos identisch mit Rhodo-ätioporphyrin, es enthält also auch wie dieses eine freie Methingruppe.[1])

Phylloporphyrin wurde besonders sorgfältig der Decarboxylierungsreaktion unterworfen und das entstandene Ätioporphyrin, das aus Phylloporphyrin in Portionen zu je 4—5 mg in im ganzen 2000 Einzelversuchen erhalten war, erwies sich als ein Gemisch von Pyrro- und Phyllo-ätioporphyrin. Nach der Willstätterschen Fraktionierungsmethode gelang die Trennung der beiden auch spektroskopisch deutlich verschiedenen Ätioporphyrine. Die Salzsäurezahl des Phyllo-ätioporphyrins ist 1. Spektroskopisch ähnelt es dem Protoporphyrin bzw. dem Proto-ätioporphyrin (regelmäßig sind Porphyrin und Ätioporphyrin spektroskopisch identisch). Die Analyse gab Zahlen, die gut auf $C_{30}H_{34}N_4$ stimmten. Phyllo-ätioporphyrin ist also isomer mit Pyrro-ätioporphyrin. Phyllo-ätioporphyrin muß auch in der Konstitution ziemlich weitgehend mit Pyrro-ätioporphyrin übereinstimmen, da es einen Monobromkörper gibt, also auch eine freie Methingruppe besitzen muß. Diese Auffassung wird weiterhin bewiesen durch die Überführung von Phyllo-ätioporphyrin in Pyrro-ätioporphyrin, die durch Erhitzen mit Alkoholat möglich war.

Wir kommen also zu dem Endresultat, daß es bis jetzt zwei verschiedene Chlorophyll-ätioporphyrine gibt, die 30 C-Atome besitzen, eine freie Methingruppe und miteinander isomer sein müssen, trotz erheblicher spektroskopischer Differenz. Auf diese kommen wir später zu sprechen. Auf keinen Fall aber kann Identität mit unserem Ätioporphyrin aus Blutfarbstoff bestehen. Jedoch ist vielleicht Pyrro-ätioporphyrin identisch mit Willstätters Ätioporphyrin aus Hämoporphyrin, dessen Analysenzahlen, insbesondere das Defizit im Kohlenstoff, das Vorhandensein einer freien Methingruppe im Porphinkern möglich erscheinen lassen.

Für die Konstitution der drei Chlorophyll-porphyrine,

[1]) Pyrroporphyrin selbst besitzt auch eine freie Methingruppe, wie die Herren Treibs u. Wiedemann (A. dieser Band S. 270) bewiesen haben.

Digitized by Google

die der Brenzreaktion unterworfen wurden, ergaben sich natürlich auch Anhaltspunkte.

Spektroskopisch sind Rhodo- und Phylloporphyrin einander ähnlich, während Pyrroporphyrin in Anbetracht seines spektroskopischen Verhaltens zu den synthetischen Monocarbonsäuren nahe Beziehungen haben muß. Wir müssen auf Grund der Analyse und des Abbaues Pyrroporphyrin als eine Porphin-monocarbonsäure mit einer freien Methingruppe ansehen.

Daß dem so ist, konnte auch durch Synthese in hohem Grade wahrscheinlich gemacht werden. Dem einen von uns gelang es mit Herrn Schormüller eine 1,4,5,8-Tetramethyl-3,6-diäthyl-porphin-7-propionsäure zu synthetisieren, die sich spektroskopisch identisch mit Pyrroporphyrin erwies. Der Schmelzpunkt des Esters liegt bei 228°, gab mit Pyrroporphyrinester eine erhebliche Depression; es handelt sich also um ein *Iso-pyrroporphyrin.* Das synthetische Porphyrin haben wir der Brenzreaktion unterworfen und uns davon überzeugt, daß diese ganz analog der des Pyrroporphyrins sich vollzieht. Die Salzsäurezahl der Ätioporphyrine stimmte, die Einwirkung von Brom führte zu Brom-iso-pyrro-ätioporphyrin, das mit der Salzsäurezahl 10 mit Brom-pyrro-ätioporphyrin gleich war; auch spektroskopisch konnten wir keinen Unterschied beobachten. Die endgültige Konstitutionsaufklärung des Pyrroporphyrins wird also in absehbarer Zeit möglich sein, wobei insbesondere auch noch die Synthese der Ätioporphyrine mit einer freien Methingruppe mit herangezogen werden soll, die ja einen Schmelzpunkt besitzen.

Die Schwierigkeit besteht hier nur in der großen Anzahl von Isomeren; 24 isomere Pyrroporphyrine sind nämlich möglich, weil 8 Ätioporphyrine (genau so viel wie Monocarbonsäuren) mit einer freien Methingruppe [Tetramethyl-triäthyl-porphine] denkbar und von diesen 8 Ätioporphyrinen immer je 3 Monocarbonsäuren ableitbar sind durch Ersatz je eines Äthylrestes durch einen Propionsäurerest. Bei der systematischen Synthese wird natürlich

Digitized by Google

zunächst eine Beschränkung auf die von I[1]) und III sich ableitenden Porphyrine erfolgen, da doch immerhin am wahrscheinlichsten Chlorophyll zu Ätioporphyrin I oder III Beziehungen hat. — Unklar bleibt dagegen das Verhältnis zwischen Phyllo- und Pyrro-porphyrin. Die beiden sind miteinander isomer und besitzen eine freie Methingruppe, aber warum der Rotstreifen des Phylloporphyrins bei 631 $\mu\mu$ liegt, ist vorläufig ganz unverständlich. Auch ist es unklar, warum bei der Decarboxylierung des Phylloporphyrins der spektroskopische Befund bei 631 erhalten bleibt. Es muß irgendeine noch unbekannte Konstitutionsanordnung vorhanden sein, die das abweichende Verhalten des Phylloporphyrins verursacht.

Mit der Carboxylgruppe hängt die Abnormität nicht zusammen, denn Phylloätioporphyrin hat ja denselben vom Pyrroporphyrin abweichenden spektroskopischen Befund. Die Isomerie ist also auch bei den Ätioporphyrinen vorhanden. Eine Möglichkeit der Erklärung ist vielleicht in der Tatsache der freien Methingruppe zu erblicken. Der Pyrrolkern II des Porphingerüstes ist ein „Maleinimidkern" und wenn wir in diesem eine freie β-Methingruppe formulieren, so könnte man sich hier dieselbe Isomeriemöglichkeit vorstellen, wie zwischen Ita- und Citraconsäureanhydrid. Die Synthese der Tetramethyl-triäthyl-porphine wird wohl bald über diese Möglichkeit Auskunft geben, ebenso die der analogen Monocarbonsäuren, für die ja auch diese Isomerie in Betracht käme.

Im Zusammenhang damit muß auch wohl das Auftreten von Nebenprodukten bei der Decarboxylierung des Phylloporphyrins stehen. Hier treten drei indifferente Produkte auf, ein Phyllorhodin, ein Phyllochlorin und endlich ein neuer noch unbekannter Farbstofftyp, den wir als Phylloverdin bezeichnen. Alle 3 Körper haben basischen bzw. indifferenten Charakter. Das Chlorin entstand nicht in zur Analyse genügender Ausbeute, jedoch konnten Rhodin und Verdin als einfache intramolekulare Anhydride des Phylloporphyrins erkannt werden. Diese Rhodine und Chlorine sind spektroskopisch durch 4 Banden ziemlich gleicher Intensität ausgezeichnet, ein prinzipieller Unterschied außer der Farbe besteht hier bis jetzt nicht; das Verdin ist

[1]) Vgl. A. 459, 62 (1927).

Digitized by Google

dagegen spektral charakteristisch verschieden, es besitzt einen Hauptstreifen im äußersten Rot, demgegenüber die übrigen Streifen völlig in den Hintergrund treten. Synthetisch wurde vor kurzem mit Herrn Hierneis bei der Synthese des Koproporphyrins II bzw. III als Nebenprodukt ein Körper analogen Spektralverhaltens beobachtet.

Bei der Decarboxylierung des Pyrroporphyrins treten die analogen Erscheinungen nicht auf, auch nicht bei den synthetischen Monocarbonsäuren. Hier aber, ebenso wie beim Mesoporphyrin und scheinbar allen Porphyrinen außer den Ätioporphyrinen läßt sich die analoge Reaktion mit Hilfe von Oleum durchführen.[1]) Am rätselhaftesten ist das Verhalten des *Rhodoporphyrins*. Rhodoporphyrin ist eine Dicarbonsäure und wir möchten es am ehesten als ein Analogon des Mesoporphyrins auffassen, das eine freie Methingruppe trägt, also ein Mesoporphyrin, dem ein Äthylrest fehlt — eine Konstitution, die wahrscheinlich dem Hämoporphyrin zukommt und über die in Angriff genommene Synthese wohl bald die Entscheidung bringen wird. Nach dem spektroskopischen Befund aber ist diese Auffassung unwahrscheinlich; Rhodoporphyrin ist spektroskopisch dem Phylloporphyrin ähnlich, geht aber bei der Decarboxylierung nicht in Phylloporphyrin über, sondern über Pyrroporphyrin als Zwischenprodukt in *Pyrro-ätioporphyrin*. Bei der relativen Stabilität des Phylloporphyrins ist dies nicht recht verständlich. Nach Analogie mit dem Blutfarbstoff wäre man versucht, Rhodoporphyrin in bezug auf eine Seitenkette dem Protoporphyrin analog sich vorzustellen, dem es spektroskopisch ähnlich ist, aber alle Bemühungen, im Rhodoporphyrin, ebenso im Phylloporphyrin eine ungesättigte Seitenkette nachzuweisen, sind bis jetzt gescheitert. Ob im Rhodoporphyrin eine Malonsäure vorliegt, steht zur Diskussion, wir halten es aber nicht für sehr wahrscheinlich, weil die Decarboxylierung des Rhodoporphyrins erst bei 300° einsetzt. Allerdings tritt beim alkalischen Abbau schon bei 200° Pyrroporphyrinbildung

[1]) Vgl. die folgende Mitteilung.

Digitized by Google

ein und aus Phäophytin sowie Phytochlorin e entsteht sogar schon bei 140—150° die Monocarbonsäure Phylloporphyrin.[1]) Unter dem Einfluß von Resorcin, das nach Schumm[2]) in der Blutfarbstoff-Reihe keinerlei decarboxylierende Wirkung besitzt, dagegen die ungesättigten Seitenketten des Hämins abspaltet, tritt diese beim Rhodoporphyrin schon bei 200° in guter Ausbeute ein, wobei wir auf Grund unserer Erfahrungen[3]) in der Blutfarbstoff-Reihe auch hier wieder die beträchtlich erhöhte Reaktionsfähigkeit der Eisensalze konstatieren konnten. Die Konstitutionsfrage des Rhodoporphyrins ist noch offen und es ist auch noch nicht bewiesen, ob im Rhodoporphyrin die Reihenfolge der Seitenketten dieselbe ist wie in dem aus ihm erhaltenen Pyrroporphyrin. Durch die Synthese der Pyrroporphyrine wird wohl hoffentlich bald restlose Klärung erfolgen.

Auf analytischem Wege besteht auch noch eine Möglichkeit, die wir in Angriff genommen haben, nämlich die Überführung der Porphincarbonsäureester mit Methylmagnesiumjodid in tertiäre Alkohole und Synthese dieser Alkohole oder ihrer Reduktionsprodukte. Beim Mesoporphyrinester konnte mit Herrn Promok die Umsetzung zum entsprechenden Carbinol erreicht werden. Beim Pyrroporphyrin verlief die Reaktion nicht restlos befriedigend. Wir beabsichtigen sie auf Phäophorbid und andere Ester der Derivate des Chlorophylls zu übertragen.

Zur weiteren Charakterisierung der Ätioporphyrine wurden Kupfer- und Eisensalze aus ihnen dargestellt und spektroskopisch verglichen. Wie bei den Porphyrinen war immer Verschiebung nach Violett durch freie Methingruppen vorhanden, bei den Cu-Salzen war die Differenz geringer als bei den Fe-Salzen. Abweichend verhielten sich die Komplexsalze des Phyllo-ätioporphyrins. Hier war erhebliche Verschiebung nach Rot zu vorhanden. Daß gerade beim Phyllo-ätioporphyrin, das keine Carboxylgruppe mehr trägt, die starke Verschiebung auftrat, zeigt, daß mit der

---

[1]) Willstätter, Chlorophyllbuch S. 344.
[2]) H. 176, 125 (1928). [3]) H. 175, 80 (1928).

Digitized by Google

Carboxylgruppe der abweichende spektroskopische Befund beim Phylloporphyrin nicht im Zusammenhang steht. Am wahrscheinlichsten wird es sich vielleicht um eine Stereoisomerie-Erscheinung im Porphinkern selbst handeln, worauf ja auch die relativ leichte Umwandlung des Phyllo-ätioporphyrins in Pyrro-ätioporphyrin hinweist. Allerdings liegen bei der Küsterschen Formel die 4 Pyrrolkerne in einer Ebene und nur Pyrrolkern I[1]), der einzige echte Pyrrolkern im Molekül, ist frei beweglich. Eine Fixierung in zwei verschiedene Lagen ist kaum denkbar.

Wir haben natürlich auch den krystallographischen Vergleich der Ätioporphyrine wieder in Betracht gezogen, den Herr Prof. Steinmetz durchgeführt hat; wir danken ihm auch an dieser Stelle vielmals für seine Bemühungen. In der Krystallausbildung war große Ähnlichkeit zwischen Meso-ätioporphyrin und Rhodo-ätioporphyrin vorhanden, keine sichere Identität. Die chemische Untersuchung hat ja nun eindeutig die Verschiedenheit ergeben; die Schwierigkeit der krystallographischen Identifikation ist bedingt durch die Kleinheit der Krystalle und dadurch, daß die Ätioporphyrine miteinander Mischkrystalle geben. *Die Xantho-porphinogene*[2]) sind nun u. a. dadurch ausgezeichnet, daß sie ziemlich große Krystalle geben und wir haben deswegen versucht, durch Gewinnung der Xanthoporphinogene bessere Resultate zu erhalten. Meso-ätio-xanthoporphinogen ist durch gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Um die Möglichkeit, die Xantho-porphinogene zum krystallographischen Vergleich in Gemischen heranzuziehen, zu prüfen, haben wir Ätioporphyrin I und II zusammen krystallisiert und dann oxydiert, außerdem gleiche Teile der Ätio-xanthoporphinogene I und II zusammen umkrystallisiert. In beiden Fällen wurden einheitliche Krystallisationen erzielt. Also auch hier entstehen Mischkrystalle, so daß eine sichere Unterscheidung der Ätioporphyrine auf diesem Wege nicht möglich ist.

Bei dieser Gelegenheit haben wir das Ätio-xantho-

---

[1]) Vgl. B. 60, 2639 (1927). [2]) A. 457, 209 (1927).

Digitized by Google

porphinogen nochmals in größerem Maßstab gewonnen, weil wir seinerzeit trotz herrlicher Krystallisation bei der Analyse keine absolut eindeutigen Ergebnisse erhalten hatten.

Die Schwierigkeiten der Analyse sind bedingt durch außerordentliche Hygroskopizität und wir haben jetzt durch Trocknen bei 145° auf die seinerzeit aufgestellte Formel mit 4 Sauerstoffatomen gut stimmende Analysenzahlen erhalten. Aus Aceton krystallisiert die Verbindung mit 3 Mol. Krystall-aceton. Ätio-xanthoporphinogen ist weiter ausgezeichnet durch Bildung eines schön krystallisierenden Mono- wie Dikaliumsalzes; ebenso wurde ein Dinatriumsalz erhalten. Auffallenderweise ergab die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs, trotzdem insbesondere die Dikaliumsalze in Pyridin ziemlich leicht löslich sind, hohe Werte, etwa vier aktiven Wasserstoffen entsprechend.

Das schon früher beschriebene Meso-xanthoporphinogen haben wir durch Verseifung in die freie Säure übergeführt. Die Analyse stimmte sehr gut auf eine Dicarbonsäure, in die vier Atome Sauerstoff eingetreten sind. Zur Vervollständigung der Untersuchung haben wir dann noch Mesoporphyrin-äthylester in seinen Xanthokörper übergeführt, der schwer krystallisiert zu erhalten ist. Aus Chloroform–Petroläther wurde er schließlich in vollkommen einheitlich krystallisiertem Zustand erhalten und die Analyse stimmte auch hier auf den Eintritt von 4 Sauerstoffatomen.

Über die *Konstitution der Xanthoporphinogene* sind wir noch immer nicht im klaren, jedoch halten wir es für wahrscheinlicher, daß 4 Sauerstoffatome an den 4 α-Doppelbindungen zwischen Pyrrol- und Methingruppen äthylenoxydisch gebunden sind. In diesem Zusammenhang waren natürlich auch die früher mit Walach und Halbig[1]) erhaltenen Perhydrol-Oxydationskörper von Interesse und wir oxydierten Ätioporphyrin unter verschiedenartigen Bedingungen in konz. Schwefelsäure mit Perhydrol. Wir konnten zwei verschiedene Oxydationskörper isolieren, bis jetzt nur in sehr schlechter Ausbeute. Die Analyse gab keine scharfen Resultate, 2–3 Sauerstoffe sind ins Molekül

[1]) A. 452, 302 (1927).

Digitized by Google

eingetreten. Setzt man die Oxydation dann weiter fort, so tritt totale Zerstörung ein, während die Farbstoffe selbst bei der Oxydation Methyläthylmaleinimid geben. Das Verhältnis dieser Oxydationsprodukte zu den Xanthoporphinogenen haben wir noch nicht ermitteln können. Interessant ist aber die Tatsache der Aufnahme von Sauerstoff ins Molekül, verbunden mit spektroskopischen Erscheinungen, die den Chlorinen und Rhodinen ähnlich sind, während die Xanthoporphinogene keinerlei spektroskopische Sonderstellung besitzen.

Endlich berichten wir noch über ein schön krystallisierendes *Trinitro-ätioporphyrin*, das ein gut krystallisierendes Kupfer- und Eisensalz gibt. Bei der Nitrierung der Porphyrine wurden zuerst mit Hilger[1]) beim Uro- und Koproporphyrin schön krystallisierende Dinitrokörper erhalten, die zurzeit näher untersucht werden. Damals haben wir bei gewöhnlicher Temperatur nitriert; beim Ätioporphyrin ist es zweckmäßig, die Einwirkung der Salpetersäure nur kurz bei niederer Temperatur sich vollziehen zu lassen, worauf bald Umschlag nach Grün erfolgt. So kann ein Trinitro-ätioporphyrin erhalten werden. Bemerkenswert ist auch hier die starke Verschiebung der Absorptionsstreifen nach Rot zu, offenbar durch den Einfluß der Nitrogruppen. Wir haben bis jetzt immer die Erfahrung gemacht, daß negative Substituenten den spektroskopischen Befund nach Rot verschieben. Ätioporphyrin II verhält sich bei der Nitrierung wie I. Spektroskopisch sind beide Nitrokörper und ihre Derivate miteinander identisch und es liegt nahe, sie in Analogie zu setzen mit den Oxykörpern. Wir vermuten, daß Nitro- und Oxygruppen die Wasserstoffatome von 3 Methingruppen substituieren, wobei es allerdings auffällig ist, daß nicht wie bei Bildung der Chlor- und Bromkörper die Substitution an 4 Stellen erfolgt.

Herrn Kommerzienrat Hermann, Direktor des Werkes Gersthofen der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., sind wir für Bereitstellung erheblicher Mittel zur Durchführung obiger Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

[1]) H. **149**, 68 (1925).

Digitized by Google

Versuche.

Inhalt.

	Seite
Decarboxylierung des Mesoporphyrins	206
„ „ Iso-uroporphyrins	211
„ „ Uroporphyrins	211
„ „ Rhodoporphyrins	211
Monobrom-rhodo-ätioporphyrin	213
„ „ Pyrroporphyrins	216
„ „ Protoporphyrins	216
„ „ Hämoporphyrins	217
„ „ Deuteroporphyrins	217
„ „ Dibrom-deuteroporphyrins	218
„ der Porphin-monocarbonsäure VII	219
Xanthoporphinogen des Meso-ätioporphyrins	220
Ätio-xanthoporphinogen I	221
Meso-xanthoporphinogen	221
Salze des Ätio-xanthoporphinogens	222
Nitrierung des Ätioporphyrins	224
Rhodoporphyrin. Decarboxylierung mit Resorcin	226
Oxydation des Pyrroporphyrins und des Brom-pyrroporphyrins	228
Umsetzung von Pyrroporphyrin mit Methylmagnesiumjodid	230
„ „ Mesoporphyrin-dimethylester mit Methylmagnesiumjodid	231
Komplexsalze der Ätioporphyrine	232
Krystallographische Daten der Ätioporphyrine	234
Decarboxylierung des Phylloporphyrins	235
Phyllorhodin	239
Phyllochlorin	240
Phylloverdin	240
Decarboxylierung des Iso-pyrroporphyrins	241
Analysen des Rhodoporphyrins	242

Ätioporphyrin aus Mesoporphyrin.

Um die Gewinnung von Ätioporphyrin möglichst schonend zu gestalten und Umlagerungen zu vermeiden, wurde versucht, die Decarboxylierung bei möglichst niederer Temperatur durchzuführen. H. Fischer und R. Müller hatten die Willstättersche Natronkalkmethode ersetzt durch rasches Erhitzen des freien Porphyrins im Vakuum über der Flamme des Bunsenbrenners. Um die Zersetzungstemperatur und den Verlauf der Zersetzung kennen zu lernen, wurde nun Mesoporphyrin im Hochvakuum im Kali–

Digitized by Google

Natronsalpeter-Bad erhitzt. Für diese Versuche bewährte sich die Geißlersche Luftpumpe, die eine Gasentwicklung sofort zu erkennen und durch Abpumpen während des ganzen Versuchs genau zu verfolgen gestattet. Das Gas wurde im Eudiometer aufgefangen und durch 50-proc. Kalilauge absorbiert bis auf einen kleinen Rest, der mit leuchtender Flamme brannte und demnach aus Kohlenwasserstoff bestand. Die Zersetzung von Mesoporphyrin beginnt bei 335° (korr.).

Versuch 1. 10 mg Substanz 1 Stunde lang bis zum Aufhören der Gasentwicklung auf 370° erhitzt, gaben 0,46 ccm Gas, Kalilauge absorbierte davon 0,38 ccm. Für eine Carboxylgruppe errechnet sich 0,4 ccm.

Versuch 2. 100 mg Substanz wurden 1 Stunde auf 345° erhitzt. Zum Schluß kurz auf 355°. 4,8 ccm Gas, das durch KOH bis auf einen minimalen Rest absorbiert wurde; auf eine Carboxylgruppe errechnen sich 4,0 ccm.

Versuch 3. 100 mg gaben, 1 Stunde auf 335—340° erhitzt, 4,83 ccm Gas, wovon 0,3 ccm nicht durch KOH absorbiert wurden und mit leuchtender Flamme verbrannten.

Es entsteht etwas Sublimat von Ätioporphyrin und etwas Pyrrol destilliert ab, am Quecksilber der Pumpe sieht man Wassertröpfchen. Die Hauptmenge der Substanz bildete eine geschmolzene violettschwarze glänzende Masse. Aus der Bestimmung der Gasmenge könnte der Schluß gezogen werden, daß nur *eine* Carboxylgruppe abgespalten sei unter Bildung einer Monocarbonsäure. Die Hauptmenge der Substanz geht jedoch durch tiefgehende Zersetzung verloren und neben wenig carboxylhaltigem Porphyrin, das mit Lauge leicht abgetrennt werden kann, entsteht als Hauptprodukt *Ätioporphyrin*, daneben wenig Farbstoff höherer Salzsäurezahl, dessen Lösung in 15-proc. Salzsäure starken Dichroismus nach Grün aufweist.

In 4 Portionen wurden nun noch 1,9 g Mesoporphyrin im Hochvakuum der Vollmerpumpe bei 335—345° decarboxyliert.

Bei gemeinsamer Aufarbeitung ergab sich aus allen Versuchen zusammen 0,2 g Atioporphyrin, das schlecht ausgebildete Krystalle bildete und deshalb einer mehrfachen

Digitized by Google

gründlichen Salzsäurefraktionierung unterworfen wurde. Es wurde auf einen 2-proc. Extrakt als Vorfraktion, eine 3-proc. Hauptfraktion und Restäther hingearbeitet. Die 3-proc. HCl lieferte zum Schluß bei mehrfachem Umkrystallisieren aus reinem Pyridin 50 mg eines ganz einheitlich in schönen Rhomben krystallisierten Ätioporphyrins. Aus Chloroform–Methylalkohol kam das Porphyrin in nur wenig charakteristischen Krystallbüscheln.

4,443 mg Subst. (bei 100° getrocknet): 13,070 mg CO_2, 3,095 mg H_2O. — 2,560 mg Subst.: 0,279 ccm N (21°, 718 mm).

$C_{32}H_{38}N_4$	Ber. C 80,28	H 8,01	N 11,71
	Gef. „ 80,23	„ 7,81	„ 11,95.

Das Präparat war halogenfrei, 5 mg ergaben in der Dunkelkammer nur einen minimalen Tyndalleffekt von Halogensilber (es war mit gewöhnlichen analytischen Reagenzien gearbeitet worden), trotzdem war die Beilsteinprobe stark positiv. Dies kann als Beweis dafür angesehen werden, daß beim Ätioporphyrin die Beilsteinprobe versagt, weil das Ätioporphyrin-Kupferkomplexsalz anscheinend die Flammenfärbung hervorzurufen imstande ist.

Analog dem Mischkrystallisationsversuch[1]) wurde das Meso-ätioporphyrin aus Chloroform–Methylalkohol mit Ätioporphyrin I, Ätioporphyrin II, Ätioporphyrin IV zusammen krystallisiert. In keinem Fall wurden die Schmetterlingskrystalle erhalten, die bei der Mischkrystallisation von Ätioporphyrin I und Ätioporphyrin II stets entstehen.

Der Schmelzpunkt auf dem Preglblock ist 369°, während Ätioporphyrin III bei 360° schmilzt. (Wo nicht anders vermerkt, sind alle Schmelzpunkte der Ätioporphyrine auf dem Preglblock ausgeführt, in der mehrfach beschriebenen Weise, in diesem Fall nicht korrigiert.) Bei tieferer Temperatur findet jedoch auch bereits Zersetzung statt unter langsamem Schmelzen. Die Salzsäurezahl ist 3, das Spektrum ist in ätherischer und salzsaurer Lösung vollkommen identisch mit dem der synthetischen Ätioporphyrine.

Den rohen ätherischen Porphyrinlösungen ließ sich stets saures Porphyrin mittels Alkali entziehen. Dieses Porphyrin erwies sich als unverändertes Mesoporphyrin. Der Schmelzpunkt des Esters lag nach einmaliger Krystallisation immer bei 212° (korr.) und stieg noch etwas beim Umkrystallisieren. Mit Mesoporphyrinester vom

[1]) A. **450**, 134 (1926).

Digitized by Google

Schmelzp. 217° wurde keine Mischschmelzpunktsdepression beobachtet. Bei vorzeitigem Abbrechen der Decarboxylierung wurde eine größere Menge an Mesoporphyrin zurückerhalten.

Das Ätioporphyrinsublimat enthielt niemals eine Spur eines sauren Porphyrins.

Für das Auftreten einer Monocarbonsäure ergeben sich keinerlei Anhaltspunkte; die beiden Carboxylgruppen sind also völlig gleich fest gebunden.

Einige Versuche mit *Mesophyllin* boten keinerlei Vorteile. Die Zersetzung beginnt auch erst bei 330°. Es wurde dann bis 350° erhitzt, wobei sich ein Sublimat von Ätiophyllin bildete. Ein Versuch wurde nach der früheren Methode angestellt. 70 mg Phyllin wurden in Portionen von höchstens 2 mg in kleinen Reagenzgläsern im Vakuum rasch erhitzt, auf freier Flamme. Das Verdampfen erfolgte sehr plötzlich. Die Zersetzung ist bei diesen kleinen Mengen gering. Das Ganze wurde mit Chloroform zusammengespült, verdampft und in Äther gebracht, das Magnesium mit HCl abgespalten; die gebildete Ätioporphyrinmenge war gering, das saure Porphyrin ging bei mehrfachem Ausschütteln fast quantitativ in 1-proc. Salzsäure. Der Ester schmolz bei 216°, es lag ein reines *Mesoporphyrin* vor. Mesophyllin sublimiert bei dieser Arbeitsweise unter nur mäßiger Zersetzung. In ganz gleicher Weise wie beim Mesoporphyrin wurde die Decarboxylierung bei allen anderen Porphyrinen ausgeführt. Mit Hilfe der Geißlerschen Luftpumpe konnte die Zersetzungstemperatur und die Dauer der Kohlensäureabspaltung sehr gut bestimmt werden, während die Hoffnung, aus der abgespaltenen Gasmenge Schlüsse ziehen zu können, sich nicht erfüllte, infolge der Nebenreaktionen. Wurden größere Mengen von Porphyrin verarbeitet, so wurden die weiteren Versuche an der Volmerschen Quecksilberpumpe vorgenommen. Die Ausbeute an Ätioporphyrin ist nicht größer als nach den alten Methoden. In den Fällen wo Sublimation stattfindet, ist das Sublimat bereits sehr rein und wird durch Zerschneiden der Glasröhre abgetrennt. Die Zeitdauer ist bei

Digitized by Google

allen Decarboxylierungen ungefähr dieselbe (1 Stunde, es wurden in der Regel 100 mg in einem Glasrohr verarbeitet), die Zersetzungstemperaturen zeigen dagegen deutliche Unterschiede, die Menge des Sublimates ist bei den einzelnen Porphyrinen sehr verschieden. Stets ist die Bildung von *Pyrrol* zu beobachten.

Die Reinigung des Ätioporphyrins muß sehr gründlich geschehen. Mit Hilfe von siedendem Pyridin wird gelöst, in viel Äther gebracht, das Pyridin herausgewaschen, mit 5-proc. Salzsäure aufgenommen und mit Hilfe von Na-Acetat in viel Äther getrieben und mit Wasser gewaschen. Das Auswaschen muß sehr häufig wiederholt werden, dabei flockt viel verdorbenes Porphyrin aus, das verworfen wird. Im allgemeinen reicht diese Vorreinigung aus, die ätherische Lösung muß reine Porphyrinfarbe aufweisen und wird jetzt alkalisch ausgeschüttelt. Nach dem Abdampfen wird mit wenig Chloroform aufgenommen, die Lösung im Reagenzglas zur Trockne eingedampft. Jetzt wird aus möglichst wenig siedendem Pyridin umkrystallisiert und mit Methylalkohol nachgewaschen. Sublimate können sofort ohne weitere Reinigung aus Pyridin krystallisiert werden, wenn eine Probe die Abwesenheit von saurem Porphyrin ergeben hat. Es wird noch mindestens zweimal aus siedendem Pyridin krystallisiert, wobei der Verlust nicht so groß ist wie bei der ersten Krystallisation. Die Mutterlaugen werden selbstverständlich quantitativ aufgearbeitet, wobei eventuell wieder mit Äther und Salzsäure gearbeitet wird. Dieses Umkrystallisieren aus Pyridin ist nicht zu umgehen, die Reinigung mit Chloroform–Methylalkohol ist nur unvollkommen.

In der ersten Pyridinmutterlauge ist stets ein intensives Absorptionsband im Rot zu beobachten, das bei λ 650 bis 640 liegt. Durch die Salzsäurefraktionierung werden stets geringe Mengen schwach basischer Porphyrine abgetrennt. Die Menge dieser Nebenprodukte ist gering, weshalb keine nähere Untersuchung vorgenommen wurde. Die sauren Porphyrine wurden jedoch nach Möglichkeit untersucht.

Digitized by Google

Sind auch die Ausbeuten an Ätioporphyrin gering, so sind diese dennoch die einzigen definierten Endprodukte. Die Hauptmenge der eingesetzten Substanz ist stets völlig zerstört und löst sich weder in siedendem Pyridin, noch in warmer Schwefelsäure. Einige Male wurde die Abspaltung minimaler Mengen von brennbarem Gas beobachtet.

Decarboxylierung des Iso-uroporphyrins.

Die Abspaltung von vier Carboxylgruppen erfolgt bereits bei ziemlich niederer Temperatur[1]), sie ging beim Eintauchen der Substanzröhre in das 250° warme Salpeterbad stürmisch vor sich. Die weitere Zersetzung erfolgt bei 340—360°. Es bildete sich relativ viel Sublimat von Ätioporphyrin. Iso-uro-ätioporphyrin hat den Schmelzp. 356°.

Decarboxylierung von Uroporphyrin.

Die Abspaltung von vier Carboxylgruppen erfolgt bei 165°.

100 mg Substanz gaben bei 165—170° 8 ccm CO_2 ab, bis 185° 12 ccm.

Die weitere CO_2-Abspaltung setzte dann bei 300° ein, es wurde bis auf 325° erhitzt und im ganzen 18,5 ccm CO_2 aufgefangen.

Für 100 mg Uroporphyrin (Mol.-Gew. 830) errechnet sich:

auf 4 Carboxylgruppen	10,8 ccm CO_2,
„ 8 „	21,6 ccm CO_2.

Ein Sublimat entstand auch nicht spurenweise. Uro-ätioporphyrin hat einen Schmelzpunkt von 393—394°. Als Nebenprodukt entstand etwas saures Porphyrin, dessen Ester bei 185° schmolz.

Decarboxylierung des Rhodoporphyrins.

Rhodo-ätioporphyrin.

Rhodoporphyrin wird bei 310—315° decarboxyliert, wobei viel Sublimat gebildet wird. Die Versuche werden in Mengen von 50—100 mg ausgeführt, zweckmäßig wird nur das Sublimat verarbeitet. Aus den Rückständen läßt sich nach dem Pulverisieren noch einiges Porphyrin heraussublimieren. Das Sublimat enthält eine beträchtliche Menge saures Porphyrin. Nach der Abtrennung dieses sauren

[1]) A. **457**, 97 (1927).

Digitized by Google

Porphyrins wurde mit 4-proc. HCl fraktioniert. Das Rhodo-ätioporphyrin krystallisiert aus Pyridin in ganz ähnlichen Rhomben wie Meso-ätioporphyrin. Rhodo-ätioporphyrin schmilzt auf dem Block bei 289°, im Schmelzpunktsröhrchen bei 294° (korr.) ohne Zersetzung. Die Krystallisationen aus Chloroform-Methylalkohol waren ebenso wie beim Meso-ätioporphyrin von wenig charakteristischer Ausbildung.

Aus ätherischer Lösung schied sich beim Versetzen mit methylalkoholischer Styphninsäurelösung nach dem Einengen das Styphnat ab neben Styphninsäure.

5,042 mg Subst. (bei 110° getrocknet): 14,750 mg CO_2, 3,530 mg H_2O. — 4,884 mg Subst.: 14,370 mg CO_2, 3,275 mg H_2O. — 3,700 mg Subst.: 10,860 mg CO_2, 2,545 mg H_2O. — 3,817 mg Subst.: 0,424 ccm N (21°, 723 mm). — 3,954 mg Subst.: 0,454 ccm N (20°, 718 mm).

$C_{30}H_{34}N_4$	Ber.	C 79,95	H 7,61	N 12,44
$C_{31}H_{36}N_4$	Ber.	„ 80,12	„ 7,81	„ 12,07
$C_{32}H_{38}N_4$	Ber.	„ 80,28	„ 8,01	„ 11,74
	Gef.	„ 79,79, 80,23, 80,05	„ 7,83, 7,50, 7,70	„ 12,27, 12,64.

Die Salzsäurezahl liegt deutlich unter der der synthetischen Ätioporphyrine und ist $2^3/_4$.

Während die Spektren von Meso-ätioporphyrin, Uroätioporphyrin und Iso-uroätioporphyrin in Äther und in Salzsäure identisch sind mit denen der synthetischen Ätioporphyrine, zeigt sich beim Rhodo-ätioporphyrin minimale, aber deutlich erkennbare Verschiedenheit bei der Beobachtung mit dem Vergleichsprisma. Die Spektren sind etwas nach Violett verschoben, aber in Bau und Intensität gleich und identisch mit dem von Pyrroporphyrin.

Rhodo-ätioporphyrin in Äther.

I. 623,4—620,8; 622,1 (622,7) II. 613,1—610,9; 612 (612,5) III. 597,6—594,1; 595,8 (596,7)

IV. 581,1—571,3; 576,2 (576,4) V. 568,6—565,3; 566,9 (567,6) VI. 559,5—558,1; 558,8 (559,6)

VII. 545,2 (546,0); VIII. 530,9 ... 526,7—523,9; 525,3 (525,8) ... 518,8;

IX. 504,1—481,3; 592,7 (594,1) X. 465 (467); E.-Abs. 430.

Digitized by Google

Reihenfolge der Intensität; IX, VIII, I, V; IV, III, II, VI, X, VII.

Die eingeklammerten Zahlen deuten die Maxima von Ätioporphyrin I an.

In 5-proc. HCl:

I. 593,2—585,7; 589,4 II. 573,2—563,1; 568,1 III. 554,5—538,0; 546,2 IV. 529,3: V. 507,5; E.-Abs. 421.

Reihenfolge der Intensität: III, I, II; IV, V.

Monobrom-rhodoätioporphyrin.

39 mg reines Rhodoätioporphyrin wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und mit 0,2 g Brom in 5 ccm Eisessig versetzt, die Lösung im Vakuum bei 40° abgedampft, das krystallisierte Perbromid mit 30 ccm Aceton versetzt. Auf Zusatz von 3 ccm Wasser fand ein Farbenumschlag von Grünrot nach Rot statt, nach längerem Stehen wurde zur Trockne verdampft. Der Bromkörper lag als bromwasserstoffsaures Salz vor und wurde mit Chloroform unter Zusatz von etwas Pyridin zur Zerlegung des HBr-Salzes aufgenommen, das Chloroform abgedampft und aus Pyridin–Methylalkohol dreimal umkrystallisiert. Ausbeute: 25 mg und 9 mg aus der Mutterlauge, das sind 74 Proc. der theoretischen Ausbeute. Schmelzpunkt (Preglblock) bei 340°.

4,325 mg Subst. (bei 100° getrocknet): 10,585 mg CO_2, 2,405 mg H_2O. — 3,755 mg Subst.: 0,358 ccm N (20°, 712 mm). — 5,648 mg Subst.: 2,162 mg AgBr.

$C_{30}H_{33}N_4Br$	Ber.	C 68,03	H 6,28	N 10,59	Br 15,10
	Gef.	„ 66,75	„ 6,23	„ 10,41	„ 16,29.

Die Substanz enthält etwas zu viel Brom, weil im geringen Umfang weitergehende Bromierung stattfindet. Diese Bromeinwirkung kann bei allen Porphyrinen beobachtet werden und ist die Ursache dafür, daß sehr häufig ein geringer Halogengehalt im Porphyrin gefunden wird. Die Salzsäurezahl des Brom-rhodoätioporphyrins ist 10, liegt also wesentlich höher als die des Rhodo-ätioporphyrins; 6-proc. Salzsäure nimmt erst spurenweise auf. Das Spektrum hat sich beträchtlich verändert.

Brom-rhodo-ätioporphyrin in Äther:

I. 622,8—620,6; 621,7 II. 596,9—593,4; 595,1 III. 582,4—572,1; 577,2

Digitized by Google

IV. 568,5—566,0 (567,2); V. 538,5—531,1 (534,8); VI. 508,6—491,7 (500,1); E.-Abs. 435.

Reihenfolge der Intensität: VI, V, IV, I; III, II.

Die Streifen V und VI (die beim Rhodo-ätioporphyrin VIII und IX entsprechen) sind nach Rot verschoben, während die übrigen ihre Lage fast unverändert beibehalten haben. Streifen I hat an Intensität eingebüßt, das Ganze ist etwas unschärfer, daher sind die schwachen Porphyrinstreifen verschwunden.

In 10-proc. HCl: I. 600,7—592,7 (596,7); II. 577,5—569,4 (573,4);

III. 557,3—544,7 (551,0) ... 535,8; E.-Abs. 430.

Reihenfolge der Intensität: III, I, II. Das Ganze ist nach Rot verlagert.

Kocht man das Brom-rhodo-ätioporphyrin mit Zinkstaub in Eisessig, so wird das Brom nicht eliminiert, sondern lediglich das Zink–Komplexsalz gebildet, das in ätherischer Lösung mit konz. HCl momentan zerlegt wird.

Brom-rhodo-ätioporphyrin-Kupfersalz.

In Chloroform: I. 574,5—553,4 (563,9); II. 538,2 ... 531,2—523,4 (527,3) ... 511,1;

E.-Abs. 427. Intensitäten: I, II.

Brom-rhodo-ätiohämochromogen. I. (564,8); II. 553,2—548,6 (550,9);

III. 544,6—541,2 (542,9); IV. 526,4—522,6 (524,5); V. 518,4—514,8 (516,6); E.-Abs. 438.

Intensitäten: II, III, V, IV, I.

Das Spektrum ist relativ sehr schwach.

Oxydation des Monobrom-rhodo-ätioporphyrins.

18,5 mg Substanz wurden in 1 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, mit 1 ccm Wasser versetzt; nach dem Erkalten war das Bromporphyrin fast völlig auskrystallisiert. Mit 30 mg Chromtrioxyd war nach einem Tag noch keine völlige Oxydation eingetreten, dies war mit weiteren 10 mg Chromtrioxyd nach einem Tag erreicht. Dann wurde gründlich ausgeäthert und der Ätherrückstand im Hochvakuum sublimiert. Neben Methyläthyl-maleinimid ließ sich mit Sicherheit ein zweites Imid erkennen, das schwerer subli-

Digitized by Google

mierte, zur Identifizierung jedoch nicht ausreichte. Die an den wärmsten Stellen haftenden Krystalle schmolzen bei 135° unscharf, die an den kältesten bei 60°, stellten also unreines *Bromcitraconimid* und ziemlich reines *Methyläthylmaleinimid* dar.

Reduktion des Brom-rhodo-ätioporphyrins nach Busch.

Einige mg Substanz wurden mit 0,2 g Calciumcarbonat-Pd-Katalysator und etwa 0,5 g Hydrazinhydrat in 30 ccm Methylalkohol 20 Stunden lang gekocht. Das Porphyrin war in Lösung und völlig in Rhodo-ätioporphyrin übergegangen, mit der Salzsäurezahl 3 und spektroskopischer Identität. Eine kleine Menge Komplexsalz hatte sich gebildet.

Das aus dem Bromkörper gewonnene Ätioporphyrin ließ sich durch Behandeln mit Brom und Aceton wieder quantitativ in ein dem Ausgangsbromkörper völlig identisches Bromporphyrin überführen. Zum Vergleich wurden Meso-ätioporphyrin und synthetisches Ätioporphyrin I in gleicher Weise mit Brom und Aceton behandelt. Hier findet nur untergeordnete Bromeinwirkung statt. Das Ausgangsmaterial wird mit einem gewissen Bromgehalt zurückerhalten, der jedoch nur einen Bruchteil der stöchiometrischen Menge ausmacht und sich spektroskopisch nicht verrät; jedoch läßt sich beim Fraktionieren mit Salzsäure eine kleine Fraktion höherer Salzsäurezahl abtrennen.

Die Analysensubstanz war absichtlich nicht mit Salzsäure fraktioniert und nur einmal aus Chloroform–Methylalkohol krystallisiert worden.

1,025 mg Subst.: 0,085 mg AgBr.

Br 3,53.

Der Schmelzpunkt des so mit Brom behandelten Meso-ätioporphyrins lag bei 264°.

Außerdem wurde der frühere Versuch[1]), Zerlegung des Perbromids von Ätioporphyrin I mit NaOH wiederholt, mit gleichem Ergebnis. Es läßt sich in sehr geringer Ausbeute das Monobrom-ätioporphyrin fassen, während die Hauptmenge des Porphyrins völlig zer-

[1]) A. 457, 240 (1927).

Digitized by Google

stört wird. Durch Salzsäurefraktionierung würde sich aus dem obigen bromhaltigen Material wohl auch dieser Bromkörper isolieren lassen.

Übergießt man Ätioporphyrin mit reinem Brom und erwärmt gelinde, so findet starke Einwirkung statt, ein krystallisiertes Produkt konnte nicht isoliert werden.

Das im Sublimat des Rhodo-ätioporphyrins gefundene saure Porphyrin erwies sich als unreines *Pyrroporphyrin.* Der Schmelzpunkt des Esters konnte nach häufigem Umkrystallisieren auf 239° (korr.) gesteigert werden, während Pyrroporphyrin-ester bei 241° (korr.) schmilzt. Der Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

4,331 mg Subst. (bei 100° getrocknet): 11,860 mg CO_2, 2,700 mg H_2O. — 4,364 mg Subst.: 0,462 ccm N (15°, 719 mm).

$C_{32}H_{36}N_4O_2$	Ber.	C 75,55	H 7,14	N 11,02
	Gef.	„ 74,68	„ 6,98	„ 11,87.

Ein Versuch wurde auch mit *Rhodohämin* gemacht. Erst bei 320° findet CO_2-Entwicklung statt. Das Decarboxylierungsprodukt wurde nach Zerlegung mit Schwefelsäure als *Pyrro-ätioporphyrin* erkannt.

Decarboxylierung von Pyrroporphyrin.

50 mg Porphyrin wurden bei 290—315° decarboxyliert, es entstand eine schäumende Schmelze, kein Sublimat. In unreinem Zustand ließ sich etwas Pyrroporphyrin zurückerhalten. Das Pyrro-ätioporphyrin und sein Bromkörper erwiesen sich in allen Stücken als identisch mit Rhodoätioporphyrin, was zu erwarten war, da Pyrroporphyrin als Zwischenprodukt bei der Decarboxylierung des Rhodoporphyrins entstanden war und dieses auch beim Abbau mit methylalkoholischer Kalilauge Pyrroporphyrin liefert.[1]) Der Schmelzpunkt lag bei 278° (korr.).

Decarboxylierung des Protoporphyrins.

0,1 g Substanz wurden bei 320° (korr.) decarboxyliert, ab 200° war Gasentwicklung zu beobachten. Es entstand kein Sublimat von Porphyrin. Aus der Schmelze ließ sich in minimaler Menge Ätioporphyrin vom normalen Spektrum

[1]) Willstätter u. Stoll, Chlorophyllbuch S. 341.

Digitized by Google

und der Salzsäurezahl 3 isolieren, ohne Andeutung des Proto-ätioporphyrins.[1]) Eine Wiederholung des Versuchs hatte das gleiche Ergebnis.

Decarboxylierung des Hämoporphyrins.

0,25 g Substanz wurden in 4 Portionen bei 325—335° (korr.) decarboxyliert, wobei ein minimales krystallisiertes Sublimat entstand. Die Ausbeute an Ätioporphyrin war gering, 3 mg zweimal aus Pyridin umkrystallisiertes Material, das unter dem Mikroskop nicht völlig einheitlich aussah und alle Übergänge von schmalen Prismen bis zu Rhomboedern zeigte. Schmelzp. 341° (unkorr. Block).

Spektroskopisch identisch mit Ätioporphyrin I, Salzsäurezahl 3. Die *Bromierung* geschah in üblicher Weise, nach $2^1/_2$ stündiger Behandlung des Perbromids mit Aceton wurde in Äther gebracht, jedoch war ein Teil des Materials zerstört. Die Hauptmenge des intakten Porphyrins erwies sich als nicht bromiert, Salzsäurezahl und Spektrum entsprachen normalem Ätioporphyrin. Ein Bruchteil ging nicht in 4-proc. Salzsäure und war spektroskopisch etwas verändert, Verschiebung der Grünstreifen nach Rot, demnach bromiert. Dies Resultat widerspricht den Auseinandersetzungen des theoretischen Teils. Es war ein Hämoporphyrinpräparat früherer Darstellung, das offenbar noch viel Mesoporphyrin enthielt. Über die Trennung von Hämoporphyrin und Mesoporphyrin erfolgt demnächst Mitteilung.

Decarboxylierung von Deuteroporphyrin.

0,47 g wurden in 7 Portionen decarboxyliert, ab 295° (korr.) fand Gasentwicklung statt, die Temperatur wurde auf 305—315° gesteigert. Das Sublimat war gering und bestand nur aus saurem Porphyrin. Das Porphyrin wurde mit siedendem Pyridin in Lösung gebracht, es blieb viel ungelöstes Material zurück, dem sich mit warmer Schwefelsäure noch etwas Porphyrin entziehen ließ. Die Ausbeute an Deutero-ätioporphyrin ist sehr schlecht, im Ganzen wurden 5 mg reines Material gewonnen. Schmelzp. 285° (korr., Schwefelsäurebad). Die Salzsäurezahl ist 1,75.

Deutero-ätioporphyrin ist spektroskopisch identisch mit Deuteroporphyrin, Pyrroporphyrin, Rhodo-ätioporphyrin in Äther und in Salzsäure. Bromiert wurde in Chloroform und die Lösung mit Aceton versetzt. Das Dibrom-deutero-

[1]) H. Fischer u. B. Pützer, H. 154, 44 (1926).

Digitized by Google

ätioporphyrin hat die Salzsäurezahl 14. Es enthielt keine Spur nicht bromierten Ausgangsmaterials. Schmelzp. 371° (Block).

1,273 mg Subst.: 0,895 mg AgBr.

$C_{28}H_{28}N_4Br_2$ Ber. Br 27,23 Gef. Br 29,92.

Das Dibrom-deutero-ätioporphyrin ist spektroskopisch verschieden vom Brom-rhodo-ätioporphyrin, aber identisch mit Dibrom-deuteroporphyrin.

Spektrum in Äther:

I. 627,0—624,5 (625,8); II. 599,5; III. 583,3—575,2 (579,3); IV. 571,6—568,9 (570,2);

V. 539,6 ... 534,1—530,6 —527,0 (530,7) ... 523,3; VI. 508,3—489,3 (499,8) ... 483.

E.-Abs. 435.

Reihenfolge der Intensität: VI, V, I, III, II; VI hat mehrere Maxima.

In 15-proc. HCl:

I. 600,0—593,2 (596,6); II. 577,5—573,3 (575,4); III. 559,3—547,1 (543,2); Endabsorption 425.

Reihenfolge der Intensität: III, I, II.

Da die Ausbeute an Deutero-ätioporphyrin so gering war, wurde auch ein Versuch mit Deuterohämin gemacht. Die Zersetzung fand bei 320—340° statt, wobei sehr wenig Kohlendioxyd entwickelt wurde. Darum wurde die Hauptmenge des Hämins (1 g) nach der Methode von H. Fischer und R. Müller in 150 Portionen decarboxyliert, dann in Schwefelsäure gelöst und wie üblich gereinigt. Die Ausbeute war auch hier sehr gering, 8 mg Deutero-ätioporphyrin vom Schmelzp. 335° (Block).

3,790 mg Subst. (bei 100° getrocknet): 10,900 mg CO_2, 2,445 mg H_2O. — 2,580 mg Subst.: 0,314 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{28}H_{30}N_4$	Ber.	C 79,79	H 7,16	N 13,27
	Gef.	„ 78,44	„ 7,22	„ 13,55.

Decarboxylierung von Bromporphyrin I: Dibrom-deuteroporphyrin.

In 2 Versuchen mit je 30 mg wurde bei 280° (korr.) Gasentwicklung beobachtet, es wurde bis 320° erhitzt. Dabei

Digitized by Google

entstand ein Sublimat farbloser Krystalle, das aus Ammoniumbromid und anderen Bromiden bestand. Das entsprechende Ätioporphyrin konnte in geringer Menge gefaßt werden und bildete rhombische Krystalle aus verdunstendem Pyridin und schmolz bei 285° (korr., Schwefelsäurebad). Es war spektroskopisch identisch mit Deutero-ätioporphyrin, gab wie dieses einen Bromkörper der Salzsäurezahl 14, der auch spektroskopisch damit übereinstimmte. Es dürfte sich um Deutero-ätioporphyrin handeln.

Decarboxylierung der Monocarbonsäure VII.

140 mg wurden in 5 Portionen zersetzt. Ab 280° (korr.) fand Sublimation statt, ohne daß Kohlensäure abgespalten wurde. Bei 315° wurde CO_2-Bildung beobachtet. Die Zersetzung verläuft wesentlich glatter als bei allen anderen Porphyrinen, das starke Sublimat ist schön krystallisiert, die Pyrrolbildung gering, es bleibt wenig Rückstand. Die Ausbeute an reinem Ätioporphyrin betrug 20 Proc. Die Krystallisation aus Pyridin bildete Rhomboeder ganz ähnlich dem Meso- und Rhodo-ätioporphyrin. Schmelzpunkt 344° (Block). Salzsäurezahl 3.

Das Spektrum in Äther und in Salzsäure ist identisch mit dem von Ätioporphyrin IV.

4,178 mg Subst. (bei 100° getr.): 12,220 mg CO_2, 2,900 mg H_2O. — 2,767 mg Subst.: 0,288 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{32}H_{38}N_4$	Ber.	C 80,28	H 8,01	N 11,71
	Gef.	„ 79,77	„ 7,77	„ 11,58.

Nach der Behandlung mit Brom und Aceton war ein gewisser Bromgehalt festzustellen, der das Spektrum nicht beeinflußte.

3,425 mg Subst.: 0,325 mg AgBr.
Br 4,04.

Bromierung einer zweiten Probe ergab nur mit einer Spur Brom verunreinigtes Ätioporphyrin. Bei diesen Versuchen ist absichtlich nicht mit Salzsäure fraktioniert worden.

Das Sublimat enthielt 25 Proc. der eingesetzten Menge von Monocarbonsäure unverändert. Esterschmelzpunkt und Mischschmelzp. 216° (korr.). Da die Decarboxylierung der Monocarbonsäure VII am günstigsten verlaufen war, wurde

Digitized by Google

hier der Versuch gemacht, eine Abspaltung von Essigsäure oder Propionsäure nachzuweisen, da eine derartige Reaktion für die Abweichungen der Schmelzpunkte der Ätioporphyrine von denen der entsprechenden synthetischen Ätioporphyrine verantwortlich sein konnte.

1 g der Monocarbonsäure VII wurde in drei zusammengeschalteten Röhren bei 315° an der Volmerpumpe decarboxyliert, wobei eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage zwischengeschaltet war. Die Vorlage enthielt nach Beendigung des eine Stunde beanspruchenden Versuches im wesentlichen abdestilliertes Pyrrol, das mit Wasser gründlich ausgezogen wurde. Das Waschwasser reagierte sauer und beanspruchte zur Neutralisation 1,5 ccm $^n/_{10}$-NaOH. Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und mit Äther etwas Schmiere entfernt. Es zeigte sich, daß die aufgefangene Säure größtenteils aus Halogenwasserstoff bestand, der einer geringfügigen Verunreinigung des Porphyrins entstammt. Ein Ag-Salz einer organischen Säure konnte nicht erhalten werden. Trotzdem war die mit einer kleinen Menge des Na-Salzes angestellte hoch empfindliche Kakodylreaktion deutlich positiv. Vergleichsweise wurde festgestellt, daß Natriumpropionat auch die Kakodylreaktion gab. Die Abspaltung von Essigsäure oder Propionsäure als wesentliche Nebenreaktion kommt also nicht in Frage. Die Ausbeute an reinem Ätioporphyrin bei diesem Versuch war 0,20 g.

4,743 mg Subst. (bei 120° getr.): 13,915 mg CO_2, 3,295 mg H_2O. — 3,986 mg Subst.: 0,436 ccm N (20°, 727 mm).

$C_{32}H_{38}N_4$	Ber.	C 80,28	H 8,01	N 11,71
	Gef.	„ 80,01	„ 7,77	„ 12,19.

Xanthoporphinogen des Meso-ätioporphyrins.

Die Substanz krystallisierte in prächtigen Oktaedern aus Benzol.

26,5 mg Substanz verloren in 3 Tagen bei 100° 3,4 mg an Gewicht; bei 150° fand dann keine Abnahme mehr statt.

Ber. für C_6H_6 12,55 Proc. Gef. 12,8 Proc. Abnahme.

Irrtümlicherweise wurde die Substanz zur Analyse im offenen

Digitized by Google

Schiffchen eingewogen. In dieser Zeit hatte die Substanz bereits 1 Mol H_2O aus der Luft angezogen.

5,512 mg Subst.: 13,820 mg CO_2, 3,320 mg H_2O. — 3,412 mg Subst.: 0,19 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{32}H_{38}N_4O_4.H_2O$	Ber.	C 68,74	H 7,19	N 10,00
	Gef.	„ 68,38	„ 6,74	„ 10,27.

Neuerdings getrocknet (nach Pregl) bei 150° wurde genau H_2O wieder abgegeben.

4,863 mg Subst. (getrocknet 4,703 mg Subst.): 12,100 mg CO_2, 2,770 mg H_2O. — 4,799 mg Subst.: 0,441 ccm N (17°, 726 mm).

Trockenverlust: 3,3. Ber. für H_2O: 3,22.

$C_{32}H_{38}N_4O_4$	Ber.	C 70,81	H 7,06	N 10,33
	Gef.	„ 70,17	„ 6,59	„ 10,33.

Ätio-xanthoporphinogen I.

Da die Analyse dieser Verbindung Schwierigkeiten gemacht hatte und keine befriedigenden Werte ergab, wurde sie nach sorgfältigster Trocknung wiederholt.

Ein Stück eines derben Krystalles von 0,5835 g Gewicht wurde im Vakuum bei ständigen Evakuieren getrocknet, zur Erreichung der Gewichtskonstanz mußte bis auf 145° geheizt werden. Der Verlust an Krystallaceton betrug 0,1468 g, d. s. 25,2 Proc.

Für 3 Krystallaceton errechnen sich 24,3 Proc.[1])

5,441 mg Subst.: 14,110 mg CO_2, 3,420 mg H_2O. — 5,531 mg Subst.: 14,290 mg CO_2, 3,435 mg H_2O. — 3,680 mg Subst.: 0,343 ccm N (20°, 723 mm).

$C_{32}H_{38}N_4O_4$	Ber.	C 70,81	H 7,06	N 10,33
	Gef.	„ 70,73, 70,46	„ 7,03, 6,94	„ 10,33.

Meso-xanthoporphinogen.

Meso-xanthoporphinogen[2]) war bisher nur als Methylester erhalten worden. Das freie Meso-xanthoporphinogen entstand durch Verseifung des Methylesters mit Natronlauge. Es krystallisiert leichter als der Methylester. Aus Aceton, in dem es nur mäßig löslich ist, wird es in blaßgelben Nädelchen erhalten. Zur Analyse muß auch hier die Trocknung bei 140—145° vorgenommen werden, da das

[1]) A. 457, S. 224 steht infolge Druckfehler 21,3.

[2]) Das freie Meso-xanthoporphinogen und den Meso-xanthoporphinogen-äthylester hat Herr Weickmann dargestellt.

Digitized by Google

Krystallaceton ganz außerordentlich hartnäckig gebunden wird. Die trockene Substanz ist intensiv gelb gefärbt und sehr hygroskopisch.

5,045 mg Subst.: 12,005 mg CO_2, 2,680 mg H_2O. — 5,307 mg Subst.: 0,416 ccm N (19°, 723 mm).

$C_{34}H_{38}N_4O_8$	Ber.	C 64,74	H 6,07	N 8,89
	Gef.	„ 64,90	„ 5,94	„ 8,72.

Der *Meso-xanthoporphinogen-äthylester* wurde analog dem Methylester aus Mesoporphyrin-äthylester erhalten. Er ist sehr schwer in krystallisiertem Zustand zu gewinnen, da er große Neigung zeigt, als Öl auszufallen, das dann erstarrt. Mit Sicherheit erhält man ihn nach folgendem Verfahren krystallisiert: Es wird in wenig Aceton gelöst, mit Äther verdünnt und vorsichtig mit Petroläther bis zur Trübung versetzt und dann geimpft. In dem Maß, wie die Krystallisation erfolgt, wird von Zeit zu Zeit vorsichtig etwas Petroläther zugegeben. Auf diese Art wird der Ester in dichten Büscheln von feinen Nädelchen erhalten, die kein Krystall-Lösungsmittel enthalten. Letztere Tatsache ist von Wichtigkeit, da damit bewiesen wird, daß das außergewöhnliche Festhalten des Krystall-Lösungsmittels durch die Xanthoporphinogene nicht durch besondere Bindungsverhältnisse erklärt zu werden braucht, sondern nur der starken Ausbildung einer normalen Fähigkeit von Substanzen entspricht.

4,612 mg Subst. (bei 100° getrocknet über Paraffin und P_2O_5 im Vakuum): 11,270 mg CO_2, 2,725 mg H_2O. — 4,515 mg Subst.: 0,343 ccm N (21°, 715 mm).

$C_{38}H_{46}N_4O_8$	Ber.	C 66,44	H 6,75	N 8,16
	Gef.	„ 66,79	„ 6,62	„ 8,30.

Salze des Ätio-xanthoporphinogens.

Bei der Darstellung vom *Kaliumsalz* des Ätio-xanthoporphinogens für die Zerewitinoff-Bestimmung wurde die Beobachtung gemacht, daß je nach den Bedingungen das bereits bekannte Monokaliumsalz oder ein Dikaliumsalz entsteht. Das Monokaliumsalz krystallisiert aus einer siedenden methylalkoholischen Lösung des Xanthoporphinogens auf Zusatz einiger ccm konz. Kalilauge und dann von

Digitized by Google

heißem Wasser bis zur Trübung und zwar in orangefarbenen Nädelchen.

0,2305 g luftrockene Substanz nahmen im Vakuum bei 150° um 0,0068 g ab = 2,95 Proc., für H_2O errechnen sich 3,1 Proc. — 4,320 mg Subst.: 10,105 mg CO_2, 2,320 mg H_2O. — 4,129 mg Subst.: 0,372 ccm N (22°, 723 mm). — 4,989 mg Subst.: 0,685 mg K_2SO_4.

$C_{32}H_{37}N_4O_4K$	Ber.	C 66,17	H 6,42	N 9,65	K 6,73
	Gef.	„ 63,80	„ 6,01	„ 9,92	„ 6,17.

Das *Dikaliumsalz* krystallisiert aus der mit 50-proc. wäßriger Kalilauge versetzten Lösung des Ätio-xanthoporphinogens in Methylalkohol beim Einengen in prächtigen orangefarbenen Doppelpyramiden.

0,2201 g lufttrockene Substanz gab beim Trocknen im Vakuum bei 150° 0,0147 g ab = 6,68 Proc., für zwei H_2O errechnen sich 5,82 Proc. — 5,019 mg Subst.: 1,277 mg K_2SO_4. — 3,050 mg Subst.: 0,681 mg K_2SO_4.

$C_{32}H_{36}N_4O_4K_2$ Ber. K 12,63 Gef. K 11,42, 10,02.

Die Analysen sind von zwei verschiedenen Präparaten gemacht, die beide beim kurzen Auswaschen mit Wasser bereits einen Verlust an Kalium erlitten haben. Zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs hat das zweite Präparat gedient. Beim Trocknen bei 150° färbten sich die Salze bräunlich.

Ebenso wie das Dikaliumsalz konnte auch ein *Dinatriumsalz* erhalten werden, das in sehr feinen orangefarbenen Kryställchen erschien.

3,700 mg Subst. (bei 150° getrocknet): 0,939 mg Na_2SO_4.

$C_{32}H_{36}N_4O_4Na_2$ Ber. Na 7,85 Gef. Na 8,22.

Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs hatte beim Ätio-xanthoporphinogen zweifelhafte Werte ergeben und wurde wiederholt. Außerdem wurde die Bestimmung an den Kaliumsalzen ausgeführt.

	Subst. mg	Methan ccm	Blindwert ccm	t	p	Atome H
Ätio-xanthoporphinogen I	47,5	11,3	1,2	20	724	4,50
Mono-K-Salz	50,9	10,6	0,8	20	713	4,39
	49,1	10,1	0,3	21	713	4,53
Di-K-Salz	61,1	9,8	0,3	21	713	3,76
	47,2	8,4	0,8	21	713	3,90

Die Kaliumsalze sind in Pyridin ziemlich leicht löslich.

Digitized by Google

Die Substanzen waren bei 150° im Vakuum konstant getrocknet worden, die abgewogenen Proben wieder für sich bei 150° getrocknet und raschestens mit dem Substanzgläschen in den Bestimmungsapparat überführt worden.

Nitrierung des Ätioporphyrins.

Löst man Ätioporphyrin in starker Salpetersäure, so bildet sich eine grüne Lösung, aus der das Ätioporphyrin nicht mehr unverändert zurückerhalten wird. Selbst beim Kochen mit rauchender Salpetersäure verschwindet die grüne Farbe erst nach einiger Zeit. Diese Stabilität des Farbstoffs ist der Grund dafür, daß Methyläthyl-maleinimid nur in geringer Ausbeute gefaßt werden kann.

Trinitro-ätioporphyrin I. 0,1 g Ätioporphyrin I trägt man in 5 ccm eiskalte Salpetersäure (Dichte = 1,48) ein, läßt eine Viertelstunde ohne weitere Kühlung stehen und gießt in viel Wasser, worauf sich ein grüner, amorpher Niederschlag des Trinitro-ätioporphyrin-nitrates bildet. Das trockene Salz löst sich in Chloroform mit grüner Farbe, wird jedoch bereits mit wenig Wasser hydrolysiert, auch durch bloßes Waschen mit Wasser kann das Salz hydrolysiert werden. Zweckmäßig schüttelt man die Suspension mit Äther an und wäscht die braune ätherische Lösung mit Natronlauge. Das Trinitro-ätioporphyrin krystallisiert beim Verdunsten des Äthers aus und wird aus Chloroform–Methylalkohol 2 bis 3 mal umkrystallisiert. Rechteckige braune Blättchen, die auf dem Preglblock bei 305° schmelzen.

4,182 mg Subst. (bei 100° getrocknet): 9,445 mg CO_2, 2,145 mg H_2O. — 4,014 mg Subst.: 9,025 mg CO_2, 2,205 mg H_2O. Die Substanz verpufft schwach beim Verbrennen. — 3,705 mg Subst.: 0,528 ccm N (19°, 719 mm).

$C_{32}H_{35}N_7O_6$	Ber.	C 62,62	H 5,75	N 15,99
	Gef.	„ 61,60, 61,23	„ 5,74, 6,15	„ 15,76.

Die Basizität des Nitrokörpers ist viel geringer als die von Ätioporphyrin. 10-proc. HCl färbt sich schwach grünlich an, 30-proc. nimmt fast alles auf. Die Salzsäurezahl liegt bei 17, der Äther ist beim Unterschichten mit 17-proc. HCl olivgrün gefärbt, indem partiell Salz gebildet

Digitized by Google

wird, das im Äther gelöst bleibt, eine Abweichung in der Eigenschaft vom freien Ätioporphyrin.

Löst man in konz. HCl und verdünnt die grüne Lösung vorsichtig mit Wasser, so krystallisiert das *salzsaure* Salz in feinen grünen Nädelchen aus.

4,317 mg Subst. (bei 20° getrocknet): 2,991 mg AgCl.

$C_{32}H_{39}N_7O_6Cl_4$ Ber. Cl 19,22 Gef. Cl 17,14.

Auf übliche Weise wurden die *Kupfer-* und *Eisensalze* dargestellt. Das Kupfersalz erscheint aus Eisessig in roten Nädelchen, die auf dem Block bei 313° schmolzen.

5,190 mg Subst. (bei 90° getrocknet): 0,511 mg CuO.

$C_{32}H_{33}N_7O_6Cu$ Ber. Cu 9,42 Gef. Cu 7,87.

Das Kupfersalz verpufft, wobei deutlich Kupfer versprüht.

Das Eisensalz kam aus Chloroform–Eisessig in sehr feinen Kryställchen.

4,361 mg Subst. (bei 90° getrocknet): 9,190 mg CO_2, 2,055 mg H_2O, 0,519 mg Fe_2O_3.

$C_{32}H_{33}N_7O_6FeCl$	Ber.	C 54,66	H 4,73	Fe 7,96
	Gef.	„ 57,47	„ 5,27	„ 8,33.

Ganz analog wurde mit Ätioporphyrin II verfahren, dessen Trinitrokörper die größte Ähnlichkeit mit dem von Ätioporphyrin I aufweist. Trinitro-ätioporphyrin II bildete nach 3maligem Umkrystallisieren aus Chloroform—Methylalkohol schöne, violettbraune Stäbchen, die auf dem Block bei 246° schmolzen.

5,533 mg Subst. (bei 100° getrocknet): 12,640 mg CO_2, 2,910 mg H_2O. — 3,078 mg Subst.: 0,443 ccm N (22°, 719 mm).

$C_{32}H_{35}N_7O_6$	Ber.	C 62,62	H 5,75	N 15,99
	Gef.	„ 62,30	„ 5,89	„ 15,76.

Die Salzsäurezahl ist auch 17. Das *salzsaure Salz* bildete ebenfalls grüne Nädelchen.

1,803 mg Subst. (bei 20° getrocknet): 1,147 mg AgCl.

$C_{32}H_{33}N_7O_6Cl_3$ Ber. Cl 15,05 Gef. Cl 15,74.

Das *Kupfersalz* krystallisiert in roten Nadeln vom Schmelzpunkt 285° (Block).

1,000 mg Subst. (bei 100° getrocknet): 0,091 mg CuO (auch hier Verpuffung).

$C_{32}H_{33}N_7O_6Cu$ Ber. Cu 9,42 Gef. Cu 7,27.

Digitized by Google

Spektroskopisch sind die beiden Nitro-ätioporphyrine völlig identisch.

In Äther, rotbraune Lösung:

I. 638,9—634,7 (636,8); II. 596,2—585,7 (591,2); III. 584,0—579,6 (581,8);
IV. 548,5—531,2 (539,8); V. 519,3—492,9 (506,1); E.-Abs. 454.

Reihenfolge der Intensität: V; III, IV, I, II.

Das Spektrum ist viel verwaschener als das des Ätioporphyrins.

In 30-proc. HCl, intensiv grüne Lösung:

I. 708—632,5; II. 605,5—579,5 (592,5); E.-Abs. 482,2.

Die Streifen sind verwaschen, die Endabsorption ist scharf.

In konz. Schwefelsäure:

I. 651,5—629,1 (640,3); II. 604,2—572,9 (588,5); III. 540,5; E.-Abs. 483.

Reihenfolge der Intensität: II, I; III.

Kupfersalz in Chloroform:

I. 586,4—566,2 (576,3); II. 545,7—529,0 (537,3); E.-Abs. 454. Intensität: I, II.

Eisensalz des Trinitro-ätioporphyrins I.

In Chloroform, sehr verwaschen:

I. 650,8—638,0 (649,4); II. 556,2—534,8 (545,5); III. 521,8—495,6 (508,7);
E.-Abs. 450.

Hämochromogen: I. 558,2—548,9 (553,5); II. 528,1—518,4 (523,4); E.-Abs. 468.

Intensitäten: I, II.

Decarboxylierung des Rhodoporphyrins mit Resorcin.

Rhodohämin wurde auf die übliche Weise erhalten. Zur heißen Pyridinlösung wurde eine Auflösung von Eisenspänen in heißen Eisessig gegeben, etwas Kochsalz zugefügt und 5 Minuten gekocht. Das Hämin krystallisierte in guter Ausbeute beim Erkalten.

3,881 mg Subst. (bei 100° getrocknet): 8,610 mg CO_2, 1,830 mg H_2O, 0,489 mg Fe_2O_3.

Digitized by Google

$C_{32}H_{32}N_4O_4FeCl$	Ber.	C 61,20	H 5,30	Fe 8,90
	Gef.	„ 60,50	„ 5,28	„ 8,81.

Hämochromogenspektrum:

I. $\underbrace{572{,}6—562{,}1—553{,}4}_{563{,}0}$ ... 546,8; II. 535,7 ... $\underbrace{524{,}7—520{,}7}_{522{,}7}$;

III. $\underbrace{496{,}6—481{,}3}_{489{,}0}$; E.-Abs. 460.

Reihenfolge der Intensität: I; II, III;

I hat in der Mitte ein schwaches Minimum.

Rhodohämin und Rhodoporphyrin wurden mit der fünffachen Menge Resorcin gemischt und im Ölbad auf 200° erhitzt. Nach $^1/_2$ Stunde zeigte der Häminversuch deutlich ein Hämochromogen-Doppelspektrum (in Pyridin) mit den Maxima 563 und 546. Nach $1^1/_2$ Stunden war der dem Rhodohämin zukommende Streifen bei 563 verschwunden, der Streifen bei 546 beträchtlich intensiver geworden. Um das Komplexsalz zu zerlegen, wurde in konz. Schwefelsäure gelöst, dann in Äther getrieben und mit Salzsäure von 2 Proc. das entstandene Pyrroporphyrin ausgezogen, in Äther blieb etwas unverändertes Rhodoporphyrin zurück. Der Versuch mit freiem Rhodoporphyrin ergab ebenfalls Pyrroporphyrin, jedoch in schlechterer Ausbeute.

Das erhaltene Pyrroporphyrin zeichnet sich durch große Reinheit aus. Der Ester hatte den Schmelzp. 243° (korr.), während bisher als höchster Schmelzp. 241° beobachtet war.

Pyrroporphyrinester. 4,547 mg Subst. (bei 100° getrocknet): 12,545 mg CO_2, 2,970 mg H_2O. — 3,776 mg Subst.: 0,381 ccm N (21°, 726 mm).

$C_{32}H_{36}N_4O_2$	Ber.	C 75,55	H 7,14	N 11,02
	Gef.	„ 75,25	„ 7,31	„ 11,17.

Spektroskopische Übereinstimmung und Übereinstimmung der Salzsäurezahlen war auch vorhanden.

Vergleichsweise wurde Mesohämin $1^1/_2$ Stunden mit Resorcin bei 200° behandelt. Es war keine Andeutung einer Einwirkung festzustellen. Es ließ sich Mesoester vom Schmelzp. 212° (korr.) zurückgewinnen.

Digitized by Google

Oxydation des Pyrroporphyrins und des Brom-pyrroporphyrins.

An Bromporphyrin I wurde ein kombiniertes Reduktions- und Oxydationsverfahren erprobt. Zunächst wurde mit Jodwasserstoff–Eisessig total reduziert, dann die Basen mit Bleidioxyd–Schwefelsäure oxydiert, wobei nur *Citraconimid* entstand (das Brom ist bei der Reduktion also eliminiert worden), der saure Anteil wurde als Pikrat abgeschieden vom Schmelzp. 159° und stellte sich als reine Hämopyrrolcarbonsäure heraus, die durch Überführen in das bei 253° (korr.) schmelzende Oxim weiter charakterisiert wurde. Das Verfahren wurde ganz analog bei Pyrroporphyrin angewandt.

0,3 g Porphyrin wurde mit 10 ccm Jodwasserstoff–Eisessig (1:1) 2 Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt, das Jod mit Phosphoniumjodid reduziert, abdestilliert und sodaalkalisch ausgeäthert. Der Abdampfrückstand wurde in 12 ccm 30-proc. Schwefelsäure gelöst und mit 3 g Bleidioxyd 3 Stunden unter Eiskühlung gerührt; nach dem Stehen über Nacht wurde abgesaugt und 10mal ausgeäthert. Der Ätherrückstand hatte Geruch nach Methyläthylmaleinimid und krystallisierte sofort. Nach der Sublimation im Hochvakuum zeigten sich deutlich zweierlei Krystalle, deren Trennung nicht gelang. Die Säurefraktion wurde bei kongosaurer Reaktion ausgeäthert. Eine Probe davon gab ein Pikrat vom Schmelzp. 159° (korr.); reines Hämopyrrolcarbonsäure-Pikrat schmilzt bei 163°. Die Hauptmenge wurde verestert, der Ester im Mikrodestillierapparat von Pregl destilliert, das Destillat krystallisierte fast quantitativ, zeigte, auf Ton abgepreßt, den Schmelzp. 54° und gab mit ätherischer Pikrinsäure die für Hämopyrrolcarbonsäure-ester-Pikrat typische braune Krystallisation. Schmelzp. 118° (statt 121°). Die Mischprobe gab keine Depression.

3,289 mg Subst. (bei 40° getrocknet): 0,402 ccm N (15°, 716 mm).
$C_{16}H_{18}N_4O_9$ Ber. N 13,65 Gef. N 13,65.

Da es jedoch im wesentlichen auf den Basenanteil ankam, wurde die Oxydation am Brom-pyrroporphyrin[1]),

[1]) A. 466, 279 (1928).

Digitized by Google

das zuerst von Treibs und Wiedemann erhalten war, durchgeführt, da die Trennung von Methyläthyl-maleinimid von einem bromierten Imid viel aussichtsreicher sein mußte, als die von einem bromfreien.

0,6 g Brompyrroporphyrin wurde in 15 ccm konz. Schwefelsäure gelöst, auf 60 g Eis gegossen und 1,5 g Chromtrioxyd in 5 ccm Wasser im Lauf von 10 Stunden tropfenweise zugegeben. Theoretisch erforderlich sind 17 Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Bromporphyrin; die angewandte Menge CrO_3 entspricht einem Überschuß von 20 Proc. Nach 24 Stunden wurde 10mal ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Soda gewaschen und nach dem Einengen mit Pottasche getrocknet und verdampft. Das Gemisch der rohen Imide betrug 0,25 g und wurde fraktioniert sublimiert im Hochvakuum im abgeschmolzenen Röhrchen, das eine leichte Einschnürung besaß. Es ergab sich alsbald eine schwerer flüchtige Komponente neben Methyläthyl-maleinimid, die nach dreimaligem Umsublimieren bei 170° schmolz. Aus Äther–Petroläther krystallisierte das Imid in prachtvollen derben Prismen vom Schmelzp. 172°, die mit Bromcitraconimid vom Schmelzp. 174° gemischt einen Mischschmelzpunkt von 173° ergaben.

4,607 mg Subst.: 5,435 mg CO_2, 1,045 mg H_2O. — 3,182 mg Subst.: 3,095 mg AgBr.

$C_5H_4O_2NBr$	Ber.	C 31,60	H 2,12	Br 42,07
	Gef.	„ 32,17	„ 2,54	„ 41,39.

Die Säurefraktion, die Hämatinsäure enthalten sollte, konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden.

Mit diesem Oxydationsergebnis war die Kohlenstoffzahl von Pyrroporphyrin bewiesen, wenn der Nachweis gelang, daß Brom-pyrroporphyrin ohne Kohlenstoffverlust aus Pyrroporphyrin gebildet wurde. Brompyrroporphyrin aus Pyridin mit wasserhaltigem Aceton gut krystallisierend, gab den berechneten Bromwert.

4,740 mg Subst. (bei 100° getrocknet): 1,510 mg AgBr.

$C_{31}H_{33}N_4O_2Br$ Ber. Br 13,95 Gef. Br 13,56.

Die Entbromung wurde ebenso durchgeführt, wie dies beim Brom-rhodoätioporphyrin oben beschrieben ist; auch

Digitized by Google

hier wurde eine kleine Menge Komplexsalz durch Salzsäurefraktionierung abgetrennt. Das entstandene Porphyrin war nach Salzsäurezahl und Spektrum identisch mit Pyrroporphyrin. Der Esterschmelzpunkt lag bei 235° (korr.), das Gemisch mit Pyrroporphyrinester vom Schmelzp. 240° schmolz bei 237°. Damit ist bewiesen, daß das Brompyrroporphyrin durch Substitution einer freien β-Methingruppe entstanden ist.

Umsetzung von Pyrroporphyrin mit Methylmagnesiumjodid.

Die Reaktion wurde zunächst so durchgeführt, daß die Grignard'sche Verbindung erst während des Versuches erzeugt wurde, wobei jedoch teilweise Zersetzung unter Braunfärbung eintrat. Darum wurde 0,1 g Pyrroporphyrin mit der Grignard'schen Lösung aus 3 g Jodmethyl und 0,5 g Magnesium in 30 ccm absolutem Äther 3 Stunden gekocht. Die Lösung zeigte die schöne rote Farbe und intensive Fluoreszenz der Phylline. Mit konz. HCl wurden die Phylline zerlegt, die Porphyrine in Äther getrieben, mit Natronlauge war noch unverändertes Ausgangsmaterial abzutrennen, der Porphyrin-Alkohol wurde nochmals in Salzsäure und dann in Äther getrieben und nun dreimal aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallsiert. Schmelzp. 260° unscharf.

4,357 mg Subst.: 12,240 mg CO_2, 3,055 mg H_2O. — 3,245 mg Subst. (bei 100° getrocknet): 0,327 ccm N (17°, 715 mm).

$C_{33}H_{40}N_4O$	Ber.	C 77,90	H 7,93	N 11,02
	Gef.	„ 76,62	„ 7,85	„ 11,02.

Bei einem weiteren Versuch wurde Pyrroporphyrinester angewandt. Die Aufarbeitung geschah ebenso, nur wurde noch das in Pyridin gebrachte Porphyrin einige Zeit mit starker Kalilauge erwärmt, wobei nicht umgesetzter Ester entfernt wurde. Der Alkohol krystallisiert gut.

5,095 mg Subst.: 14,200 mg CO_2, 3,425 mg H_2O. — 4,077 mg Subst. (bei 100° getrocknet): 0,390 ccm N (16°, 721 mm).

Gef. C 76,09 H 7,53 N 10,72.

Digitized by Google

Bei einem weiteren Versuch wurde der Ester mit noch größerem Überschuß an Grignard-Reagens 15 Stunden lang gekocht, wobei beträchtliche Zersetzung eintrat.

Der Pyrroporphyrinalkohol ist spektroskopisch identisch mit Pyrroporphyrin in Äther und auch in 5-proc. Salzsäure, seine Salzsäurezahl ist 1.

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Mesoporphyrin-dimethylester (Promok).

In 250 ccm absolutem Äther, der 1 g Mesoporphyrinester und 4 g Magnesiumspäne enthält, werden 16 g Jodmethyl eingetropft. Man erhitzt dann noch 3—4 Stunden auf dem Wasserbad, wobei Aufhellung der dunkelroten Farbe eintritt. Mit konz. Ammoniumchloridlösung und Essigsäure wird zersetzt; die ätherische Lösung enthält nun den Farbstoff, der mit 5-proc. Salzsäure extrahiert wird. Hierzu sind im ganzen etwa 6 Liter nötig. Die salzsaure Lösung wird nun mit Chloroform erschöpft (etwa 2 Liter). Der eingeengte mit Alkali behandelte Chloroformextrakt wird mit heißem Methylalkohol versetzt, worauf das *Carbinol* in verfilzten Nadeln auskrystallisiert. Ausbeute: 0,4—0,5 g. Schmelzpunkt (korr.) 295°.

4,497 mg Subst.: 11,420 mg CO_2, 3,360 mg H_2O. — 4,961 mg Subst.: 13,740 mg CO_2, 3,720 mg H_2O.

$C_{38}H_{50}N_4O_2$	Ber.	C 76,70	H 8,48	N 9,43
$C_{37}H_{46}N_4O_3$	Ber.	„ 74,70	„ 7,79	„ 9,43
	Gef.	„ 75,32, 75,54	„ 8,36, 8,39.	

Auch aus Eisessig läßt sich die Substanz gut umkrystallisieren. Tonnenförmige Wetzsteine. Der Schmelzpunkt stieg auf 308°. Die Analyse ergab jedoch auch wieder Werte, die für das doppelseitige Carbinol zu niedrig waren. Die Zeiselbestimmung verlief jedoch vollständig negativ. Zur Analyse wurde bei 150° zur Konstanz getrocknet.

3,952 mg Subst.: 10,96 mg CO_2, 3,04 mg H_2O. — 3,526 mg Subst.: 0,295 ccm N (20°, 723 mm).

Gef. C 75,64 H 8,61 N 9,27.

Spektroskopische Zahlen:

I. $\underbrace{625{,}1—614{,}3}_{619{,}7}$; II. schwach 593,3; III. $\underbrace{578{,}2—572{,}0}_{575{,}3}$;

Digitized by Google

IV. $\underbrace{570{,}1—562{,}0}_{566{,}0}$; V. $\underbrace{540{,}7—520{,}8}_{530{,}8}$; VI. $\underbrace{512{,}1—480{,}1}_{496{,}1}$;

E.-Abs. 440.

Komplexes Eisensalz des Carbinols. Es wird in üblicher Weise gewonnen. Das schön krystallisierte Präparat enthält noch 1 Mol Eisessig, der erst beim Trocknen im Vakuum bei 100° entweicht.

Analyse der bei 40° getrockneten Substanz:

4,947 mg Subst.: 11,765 mg CO_2, 3,115 mg H_2O, 0,560 mg Fe_2O_3.

$C_{38}H_{48}N_4O_2FeCl + C_2H_4O_2$.

Ber.	C 64,80	H 7,08	Fe 7,68
Gef.	„ 64,86	„ 7,05	„ 7,92.

Beim Trocknen bei 110° wird 1 Mol Essigsäure abgegeben; 36,2 mg Substanz nahmen bei 110° 2,87 mg ab, während die Theorie 2,91 mg verlangt und die Analyse ergab dann folgende Werte:

5,307 mg Subst.: 12,900 mg CO_2, 3,510 mg H_2O, 0,640 mg Fe_2O_3.

$C_{38}H_{48}N_4O_2FeCl$	Ber.	C 66,35	H 7,14	Fe 8,20
	Gef.	„ 66,29	„ 7,40	„ 8,43.

Das Präparat gibt in Pyridin ein uncharakteristisches Spektrum, auf Zusatz von einem Tropfen Hydrazin scharfes Hämochromogenspektrum:

I. $\underbrace{552{,}7—543{,}6}_{546{,}6}$; II. $\underbrace{521{,}5—514{,}4}_{517{,}9}$; E.-Abs. 452,5.

Streifen I scharf, II verwaschen.

Behandelt man das Eisensalz mit Methylmagnesiumjodid, so tritt eine restlose Abspaltung des Eisens ein unter Regenerierung des Carbinols, das sich als identisch mit dem vorhin beschriebenen erwies und auffallenderweise auch bei der Analyse annähernd dieselben Zahlen gab wie oben. Die Untersuchung wird noch fortgesetzt.

4,706 mg Subst.: 13,025 mg CO_2, 3,530 mg H_2O, 0,026 mg Fe_2O_3.

Ber.	C 76,70	H 8,48
Gef.	„ 75,90	„ 8,43.

Spektroskopische Zahlen:

I. $\underbrace{623{,}5—617{,}8}_{620{,}6}$; II. 592,5; III. 576,6; IV. $\underbrace{568{,}5—562{,}9}_{565{,}7}$;

V. $\underbrace{539{,}1—525{,}5}_{532{,}3}$; VI. $\underbrace{509{,}7—490{,}2}_{499{,}9}$; E.-Abs. 433,0.

Komplexsalze der Ätioporphyrine.

Zur genauen Charakterisierung wurden einige Komplexsalze der wichtigsten Ätioporphyrine in üblicher Weise

Digitized by Google

hergestellt und spektroskopisch verglichen. Die Spektren zeigen die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie die der freien Porphyrine: Verschiebung nach Violett mit zunehmender Zahl freier β-Stellungen, starkes Abweichen des Phylloätioporphyrins.

Cu-Salze in Chloroform:

I.	II.	III.	E.-Abs.	Intensität
Meso-ätiop.				
568,5—555,4; 561,9	530,3—520,0; 525,1	—	413	I, II
Rhodo-ätiop.				
568,5—553,5; 561,0	531,0—516,7; 523,8	—	418	I, II
Deutero-ätiop.				
565,8—554,4; 560,1	526,8—519,7; 523,2	—	414	I, II
Phyllo-ätiop.				
576,3—568,3 ... 558,6; 572,2	542,6—527,0; 534,8	510,5—498,7; 504,6	440	I, II, III

Auch in der Farbe zeigt sich eine kleine Abweichung des Phyllo-ätioporphyrin-Cu-Salzes, das eine bräunlichrote Lösung liefert, während die der anderen Cu-Salze violettstichigrot sind.

Hämochromogene in Pyridin (ohne Isolierung der Hämine, die in Eisessig erzeugt und in Chloroform übergeführt wurden).

I. Meso-ätiop. 549,9—544,8...536,3 (547,3); II. 528,2—519,5—515,3 ... (517,4)

III. 510,2—505,9 (508,0); E.-Abs. 431; Intensität I, II, III.

I. Rhodo-ätiop. 549,0—543,5...533,1 (546,2); II. 526,2—518,4—514,0 ... (516,2)

III. 509,3—504,3 (506,8); E.-Abs. 426; Intensität I, II, III,

I. Deutero-ätiop. 548,1—542,0...537,5 (545,0); II. 526,1—517,7—513,4 ... (515,5)

Digitized by Google

III. $\underbrace{507{,}2—503{,}5}_{505{,}3}$; E.-Abs. 434; Intensität I, II, III.

I. Phyllo-ätiop. $\underbrace{557{,}2—553{,}3}_{555{,}1}$ ... $\underbrace{551{,}0—547{,}5}_{549{,}2}$;

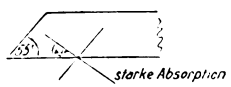
II. $\underbrace{530{,}4 \ldots 526{,}0—520{,}0 \ldots 511{,}6}_{523{,}0}$; Intensität I, II.

Das Spektrum des Phyllo-ätiohämochromogens ist bei weitem nicht so ausgeprägt, besonders I ist relativ schwach und als Doppelstreifen ausgebildet.

Krystallographischer Vergleich einiger Ätioporphyrine (ausgeführt von Herrn Professor Dr. Steinmetz).

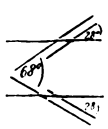
Zur krystallographischen Untersuchung wurden sämtliche Präparate aus reinem Pyridin krystallisiert.

Ätioporphyrin I. „Auf den ersten Anblick gut ausgebildet erscheinende dünne, längliche Blättchen mit schiefer Endkante. Doch zeigt sich für den ebenen Winkel ein starkes Schwanken der gemessenen Werte: 52—59°, im Mittel 55°. Die Schwingungsrichtung der starken Absorption schließt ziemlich genau einen Winkel von 43° mit dem länger ausgebildeten Kantenpaar ein."



Ätioporphyrin II. „Ähnliche Ausbildung, Prismen aber viel länger. Schiefe Endkante, abgerundet und nicht meßbar. Die Auslöschungsrichtung der starken Absorption wird meist etwas kleiner, 38—42° als bei Ätioporphyrin I gefunden."

Ätioporphyrin IV. „Ähnliche Ausbildungen wie Ätioporphyrin II. Schwingungsrichtung ebenfalls zwischen 38 bis 42°. Vereinzelt Andreaskreuze. Durchkreuzungswinkel 68°. Schwingungsrichtung der starken Absorption zu je einem Balken 28°."



Gemisch gleicher Mengen Ätioporphyrin I und II.

(Aus Chloroform-Methylalkohol krystallisiert dieses Präparat stets in „Schmetterlingen".)

„Viele große prismatische und keilförmige Krystalle, zur Messung ungeeignet; vereinzelte Andreaskreuze von übereinstimmender Gestalt wie in Ätioporphyrin IV. 68° Durchkreuzung, 26° und 28° Schwingungsrichtung".

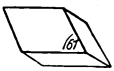
Meso-ätioporphyrin. „Anscheinend Rhomboeder mit einem ebenen Kantenwinkel von etwa 60°".

Meso-ätioporphyrin aus Mesophyllin. „Hauptsache undeutliche Anhäufung gerundeter, kurzer Prismen; seltener Andreaskreuze; 68°. Schwingungsrichtung 34—26°.

Digitized by Google

Ätioporphyrin aus einem Ätioxanthoporphinogen, das aus Gemisch von Ätioporphyrin I und II erhalten war (siehe unten).

„Kleine dicke Andreaskreuze, zum Teil mit Ansätzen zu Schmetterlingen. Durchkreuzungswinkel 71—73°.



Meso-ätioporphyrin. „Die Krystalle sehen aus wie spitze Rhomboeder, der ebene Winkel einer Fläche ist 61—62°. Auslöschung annähernd diagonal, aber nicht exakt bestimmbar. Mit dem folgenden Präparat sicher nicht identisch."

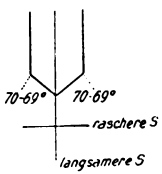
Ätioporphyrin IV. „Messerklingenförmige Krystalle mit einer konstant etwas kleineren Auslöschungsschiefe der stärker absorbierenden Schwingungsrichtung von 38—39°."

Rhodo-ätioporphyrin. „60° Rhomboeder." Sehr ähnlich Meso-ätioporphyrin, vielleicht identisch.

Iso-uro-ätioporphyrin. „Lange, schief geendigte Prismen. Auslöschung 36—37°, möglicherweise identisch mit Ätioporphyrin II."

Die krystallographische Identifizierung wurde auch an den Xanthoporphinogenen versucht.

Ätioporphyrin I und II wurden zu gleichen Gewichtsteilen zusammenkrystallisiert, die Krystallisation oxydiert und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Zum Vergleich wurden gleiche Teile der Ätioxanthoporphinogene I und II zusammenkrystallisiert. In beiden Fällen wurden völlig einheitliche Krystallisationen des Xanthoporphinogengemisches erzielt. (Die Krystallisationen aus Aceton waren weniger charakteristisch.)



Professor Dr. Steinmetz beschreibt die Krystalle folgendermaßen:

„Manche Fragmente deutlich einachsiges, negatives Achsenbild zeigend; sonst flache Prismen mit zwei Endflächen unter 69—70° ebenem Winkel."

Des weiteren wurde das Xantoporphinogen von Ätioporphyrin IV dargestellt, das aus Methylalkohol in charakteristischen vierseitigen, gerade abgeschnittenen Prismen krystallisiert.

Decarboxylierung des Phylloporphyrins.

Die Zersetzung des Phylloporphyrins geht bei 285° bis 300° vor sich, wobei sich die geschmolzene Masse stark aufbläht, ohne daß ein Sublimat entsteht. Neben Phyllo-ätioporphyrin war ein grüner Farbstoff zu beobachten. Es

Digitized by Google

zeigte sich, daß die Decarboxylierungsmethode von H. Fischer und R. Müller[1]) geeigneter war, die Ausbeute an Ätioporphyrin war zwar etwa die gleiche, jedoch wurde eine ganz beträchtliche Menge von unversehrtem Ausgangsmaterial zurückerhalten, während nach obiger Methode kein unverändertes Phylloporphyrin mehr vorgefunden wurde, sondern lediglich starke Pyrrolbildung zu beobachten war.

Zur Verwendung kam reines Phylloporphyrin[2]), das in Portionen von 2—3 mg in Mikro-Reagenzgläsern im Vakuum der Wasserstrahlpumpe zersetzt wurde. Man erhitzte mit kleiner Flamme bis zum Schmelzen der Substanz, Aufblähen unter stürmischer Gasentwicklung. Diese Operation ließ sich recht rasch ausführen, während das Auswaschen der Röhrchen mit Pyridin und Chloroform recht mühsam war. Das saure Porphyrin wurde abgetrennt und erwies sich als unverändertes Phylloporphyrin, das etwas Pyrroporphyrin, durch Umwandlung entstanden[3]), enthielt. Aus 1 g Phylloporphyrin wurden so 0,45 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen, das ein zweites Mal decarboxyliert wurde. Dieser zweiten Ausbeute an Phyllo-ätioporphyrin war dann etwas Pyrro-ätioporphyrin (das mit Rhodo-ätioporhyrin identisch ist), beigemischt.

Bei einem weiteren Versuch wurden 2 g Phylloporphyrin in Portionen zu 4—5 mg verarbeitet. Das zurückgewonnene Material, jeweils 50 Proc., wurde immer wieder decarboxyliert, insgesamt in etwa 1000 Einzeloperationen. Auch hier trat Pyrro-ätioporphyrin von der zweiten Decarboxylierung ab in steigender Menge auf. Die Rohausbeute an Phyllo-ätioporphyrin war 0,2 g.

Die Decarboxylierung des Phylloporphyrins weist eine Besonderheit auf, insofern hier der einzige Fall vorliegt, wo neben dem Phylloätioporphyrin wohl definierte basische Farbstoffe entstehen.

Die Reaktionsprodukte wurden einer sehr gründlichen Fraktionierung mit Salzsäure unterzogen. Das Phyllo-ätio-

[1]) H. **142**, 120 (1925). [2]) A. **466**, 281 (1928).
[3]) A. **466**, 269 (1928).

Digitized by Google

porphyrin unterscheidet sich scharf durch Salzsäurezahl und Spektrum vom Rhodo- bzw. Pyrro-ätioporphyrin. Die Salzsäurezahl ist 1. Durch Ausschütteln mit 1,5-proc. Salzsäure und Auswaschen des Salzsäureextraktes mit Äther läßt es sich leicht von den Nebenprodukten (und eventuell bei der Nachausbeute erhaltenem Pyrro-ätioporphyrin) abtrennen. Im Äther verbleibt ein Farbstoffgemisch, das aus Pyrro-ätioporphyrin, einem rötlichen Farbstoff der Salzsäurezahl 4,5, etwa der Farbnuance des Phytorhodins g, und einem grünen Farbstoff (Salzsäurezahl 8) von der Nuance von Phytochlorin e besteht, die mit *Phyllo-rhodin* und *Phyllochlorin* bezeichnet werden. Außerdem wurde ein sekundärer schön grüner Farbstoff, das *Phyllo-verdin*, isoliert.

Das mit Äther–Salzsäure fraktionierte Phyllo-ätioporphyrin wurde dreimal aus Pyridin, einmal aus Chloroform-Aceton, einmal aus Chloroform–Methylalkohol krystallisiert, nun nochmals in Äther gebracht, mit 4-proc. HCl aufgenommen, und etwas schwer lösliche Verunreinigung so zum Ausflocken gebracht.

Zum Schluß wurde noch je einmal aus Chloroform-Aceton und Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert. Das Porphyrin krystallisiert ausgezeichnet und hat den Schmelzpunkt von 267° (korr.) im Röhrchen, auf dem Block 258° (nicht korr.). Der Mischschmelzpunkt mit Rhodo-(Pyrro)-ätioporphyrin gibt keine Depression. Auf dem Block lag er bei 267°, im Röhrchen bei 275° (korr.).

4,503 mg Subst.: 13,210 mg CO_2, 3,150 mg H_2O (bei 100° getrocknet). — 5,810 mg Subst.: 0,652 ccm N (18°, 715 mm). — 4,747 mg Subst.: 0,519 ccm N (20°, 722 mm).

$C_{30}H_{34}N_4$	Ber.	C 79,95	H 7,61	N 12,44
	Gef.	„ 80,01	„ 7,83	„ 12,38, 12,10.

Die Farbe der Lösungen ist der des Pyrro-ätioporphyrins und der von Ätioporphyrin I völlig gleich. Spektroskopisch ist Phyllo-ätioporphyrin identisch mit Phylloporphyrin.

In Äther:

I. $\underbrace{633{,}1—629{,}8}_{631{,}4}$; II. 621,8; III. $\underbrace{605{,}2—602{,}7}_{603{,}9}$; IV. $\underbrace{587{,}5—579{,}1}_{583{,}3}$;

Digitized by Google

V. $\underbrace{576{,}9—573{,}5}_{575{,}2}$; VI. 567,1; VII. 554,8; VIII. $\underbrace{540{,}6—530{,}2}_{535{,}4}$;

IX. $\underbrace{514{,}5—487{,}3}_{500{,}9}$; X. 473,0; E.-Abs. 438.

Reihenfolge der Intensität: IX, V, VIII, IV, I, III, VI, II, X, VII.

In 5-proc. HCl:

I. $\underbrace{605{,}9—591{,}6}_{598{,}8}$; II. (579,3); III. $\underbrace{566{,}1—546{,}1}_{556{,}1}$; IV. 516,1; E.-Abs. 430.

Intensitäten: III, I, IV, II; III ist äußerst intensiv, alle anderen verwaschen.

Das *Eisenkomplexsalz* des Phyllo-ätioporphyrins entstand in der üblichen Weise und bildete prächtige Prismen.

2,658 mg Subst.: 0,341 mg Fe_2O_3.

$C_{30}H_{32}N_4FeCl$ Ber. Fe 10,34 Gef. Fe 8,95.

Überführung von Phyllo- in Pyrro-ätioporphyrin.

Die Umwandlung des Phyllo-ätioporphyrins in Pyrro-ätioporphyrin gelang glatt nach der gleichen Methode, die beim Phylloporphyrin zum Pyrroporphyrin geführt hatte, durch 5 stündiges Erhitzen mit methylalkoholischem Kali unter Zusatz von Pyridin in der Silberhülse auf 200°. Spektroskopisch und nach der Salzsäurezahl war quantitativ Pyrro-ätioporphyrin gebildet worden.

Bromierung des Phyllo-ätioporphyrins.

Ebenso wie beim Phylloporphyrin gelang auch beim Phyllo-ätioporphyrin die Bromierung. Beim Ausschütteln der ätherischen Lösung mit 6-proc. Salzsäure fällt sofort das salzsaure Monobrom-phyllo-ätioporphyrin als charakteristischer Niederschlag feiner grüner Nädelchen aus, während im Äther eine kleine Menge einer höher bromierten Verunreinigung verbleibt, die erst von 16-proc. HCl gut aufgenommen wird. Das salzsaure Salz wurde abgesaugt, mit etwas Pyridin zerlegt und das Brom-phyllo-ätioporphyrin aus Chloroform–Aceton und Chloroform–Methylalkohol gut krystallisiert erhalten. Schmelzp. 274° (Block).

2,516 mg Subst. (bei 100° getrocknet): 0,985 mg AgBr.

$C_{30}H_{33}N_4Br$ Ber. Br 15,10 Gef. Br 16,66.

Digitized by Google

Die Salzsäurezahl ist nur angenähert zu bestimmen, da das salzsaure Salz sofort ausfällt. Sie beträgt ungefähr 5.

Spektrum in Äther:

I. (631); II. 592,3 . . . $\underbrace{581{,}8—575{,}3}_{578{,}5}$; III. $\underbrace{547{,}6—538{,}4}_{543{,}0}$;

IV. $\underbrace{517{,}8—498{,}1}_{507{,}9}$; E.-Abs. 437.

Reihenfolge der Intensität: IV, III, II, I. I ist gerade wahrnehmbar.

In 5-proc. HCl:

I. $\underbrace{614{,}1—597{,}3}_{605{,}7}$; II. $\underbrace{568{,}5—553{,}3}_{560{,}9}$. E.-Abs. 436.

Reihenfolge der Intensität: II, I.

Spektroskopisch stimmt Brom-phyllo-ätioporphyrin mit Brom-phylloporphyrin überein.

Durch Entbromung nach Busch gelang es ohne weiteres wieder, Phyllo-ätioporphyrin zurückzuerhalten, ebenso wie beim Brom-phyllo-porphyrin.

Phyllorhodin.

Phyllorhodin war recht schwierig zu reinigen, beigemengtes Pyrro-ätioporphyrin ließ sich durch Fraktionierung mit Salzsäure nicht quantitativ entfernen, blieb aber beim Umkrystallisieren aus Chloroform–Aceton in der Mutterlauge. Außerdem haftete eine schwer lösliche Verunreinigung hartnäckig an. Durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Chloroform–Aceton und Chloroform–Methylalkohol gelang die Reinigung.

4,426 mg Subst.: 12,585 mg CO_2, 2,720 mg H_2O, 0,010 mg Asche (bei 80° getrocknet). — 3,653 mg Subst.: 0,378 ccm N (17°, 719 mm).

$C_{31}H_{32}N_4O$	Ber.	C 78,11	H 6,77	N 11,76
	Gef.	„ 77,73	„ 6,89	„ 11,52.

Das Phyllorhodin geht aus ätherischer Lösung nicht in Alkalien.

Die ätherische Lösung ist mehr olivstichig-braunrot gefärbt als Phytorhodin g, in dünner Schicht ebenso wie dieses olivfarbig und zeigt schwache rote Fluorescenz.

Das *Spektrum* in Äther ist in Bau- und Intensitätsverhältnis ganz analog Phytorhodin g, jedoch um 11—12 $\mu\mu$ nach Blau verschoben. In Äther:

Digitized by Google

I. 646,8—636,4 (641,6); II. 596,3—580,6 (588,4); III. 554,7—543,7 (549,2);
IV. 518,3—502,6 (510,4); E.-Abs. 457.

Reihenfolge der Intensität: I, IV, III, II.

Alle Streifen sind unscharf begrenzt.

In 10-proc. Salzsäure ist das Spektrum sehr verschieden von dem des Rhodin g, das nur einen Streifen bei 644,5 aufweist.

I. 618,8—609,6 (614,2); II. 568,2—559,5 (563,8); E.-Abs. 460. Intensität: I, II.

Beide Streifen haben Vor- und Nachschatten. Die Lösung ist grün mit Dichroismus nach violettrot und starker Fluorescenz.

Die Lösung in Salzsäure ist unbeständig; der Farbstoff geht in Verdin über.

Phyllochlorin.

Der mit 5-proc. Salzsäure erschöpfte Restäther der Phyllo-ätioporphyrin-Darstellung enthält ein Chlorin der Salzsäurezahl 8, das mit 10-proc. Salzsäure ausgezogen wurde. Es gelang nicht, das Phyllochlorin in genügender Menge rein zur Analyse zu erhalten, da es sich als recht unbeständig erwies. Beim Krystallisieren aus Chloroform–Methylalkohol wurde partiell schon Umwandlung in das weiter unten zu beschreibende Phylloverdin beobachtet. Eine kleine Menge konnte in winzigen Kryställchen erhalten werden. Die Lösung in Äther ist moosgrün mit intensiv roter Fluorescenz. Mit Alkalien läßt sich der Farbstoff nicht ausschütteln.

Spektrum in Äther:

I. 652,6—638,6 (645,6); II. 598,4 ... 589,5—586,2 (587,8); III. 550,1—530,2 (540,2);
IV. 501,3—495,9 (497,6) — 492,1—484,2 (488,2); 460 ... E.-Abs. 430.

Reihenfolge der Intensität: I, IV, II, III.

In 10-proc. HCl: Rein grüne Lösung ohne Fluorescenz.

I. 645,1—631,7 (638,5); II. 557,8—547,4 (552,6); III. (524,8); E.-Abs. 465.

Intensität: I, II.

Phylloverdin.

Phyllochlorin geht leicht über in einen intensiv grünen Farbstoff. Der gleiche Farbstoff bildet sich auch beim

Digitized by Google

12 stündigen Stehen des Phyllorhodins in 6-proc. Salzsäure. Der neue Farbstoff hat die Salzsäurezahl 8. Die Mittelfraktionen vom Pyrro-ätioporphyrin und vom Phyllorhodin ließen sich auf diese Art verwerten, da die quantitative Trennung des Verdins vom Pyrro-ätioporphyrin mit Salzsäure leicht ist, während die von Phyllorhodin und Pyrro-ätioporphyrin nur recht unvollkommen gelingt.

Phylloverdin krystallisiert aus viel siedendem Pyridin auf Zusatz von Methylalkohol in prachtvollen blauschwarz glänzenden Rhomboedern.

2,165 mg Subst. (bei 100° getrocknet): 6,190 mg CO_2, 1,400 mg H_2O, 0,006 mg Asche. — 4,475 mg Subst.: 0,471 ccm N (19°, 727 mm).

$C_{31}H_{32}N_4O$	Ber.	C 78,11	H 6,77	N 11,76
	Gef.	„ 78,19	„ 7,29	„ 11,77.

Das Verdin ist in kaltem Pyridin und selbst in heißem Chloroform schwer löslich, in reinem Zustand in Äther sehr schwer löslich. Die Lösungen zeigen ein sehr reines Grün und keine Ähnlichkeit in der Nuance mit Phytochlorin e, sie fluorescieren nicht.

In Pyridinäther:

I. 711,7—686,0; II. 636,4; III. 600,1; IV. 550,3; V. 514,6;
698,3 E.-A. 471.

I ist sehr intensiv, alle anderen Streifen sehr schwach. Die Lösung in 10-proc. HCl zeigt die gleiche grüne Farbe, weist jedoch keinerlei definierten Streifen auf, im äußersten Rot besteht Absorption.

Decarboxylierung des Iso-pyrroporphyrins (1,4,5,8-Tetramethyl-3,6-diäthyl-7-propionsäure-porphin).

Einige mg des synthetischen Porphyrins wurden bei 320—345° decarboxyliert, wobei viel Sublimat entstand und Ätioporphyrin in guter Ausbeute erhalten wurde. Das Iso-pyrro-ätioporphyrin hatte die gleiche Salzsäurezahl wie Pyrro-ätioporphyrin (2,75) und erwies sich auch spektroskopisch als damit identisch. Auch die Einwirkung von Brom verlief gleichartig, Brom-iso-pyrro-ätioporphyrin wurde in quantitativer Ausbeute erhalten und es hatte die Salzsäurezahl 10 wie das Brom-pyrro-ätioporphyrin, mit dem es sich auch spektroskopisch in Äther und in Salzsäure als identisch erwies.

Digitized by Google

Analysenwerte des Rhodoporphyrins.

Rhodoporphyrin, über den Ester gereinigt, aus Pyridin-Aceton auf Zusatz von etwas Eisessig krystallisiert.

4,076 mg Subst.: 10,640 mg CO_2, 2,470 mg H_2O (bei 100° getrocknet). — 3,622 mg Subst.: 0,322 ccm N (18°, 720 mm). — 4,599 mg Subst.: 0,435 ccm N (20°, 713 mm).

	$C_{32}H_{34}N_4O_4$	Ber. C 71,34	H 6,38	N 10,41
(Mesoporphyrin)	$C_{34}H_{38}N_4O_4$	Ber. „ 72,05	„ 6,76	„ 9,89
		Gef. „ 71,19	„ 6,78	„ 9,88, 10,34.

Rhodoporphyrinester.

Über Salzsäure gereinigt, macht das Präparat unter dem Mikroskop nicht den Eindruck unbedingter Einheitlichkeit. Schmelzp. 269°.

4,769 mg Subst.: 12,580 mg CO_2, 2,985 mg H_2O (bei 100° getrocknet). — 4,285 mg Subst.: 0,390 ccm N (19°, 718 mm).

$C_{34}H_{38}N_4O_4$	Ber. C 72,05	H 6,76	N 9,89
	Gef. „ 71,94	„ 7,00	„ 10,05.

Rhodoporphyrin weist in Äther ein schöneres Rot auf als die anderen Porphyrine.

Spektrum in Äther:

I. $\underbrace{636{,}7—632{,}0}_{634{,}3}$; II. 601,5; III. $\underbrace{589{,}7—578{,}4}_{584{,}0}$; IV. $\underbrace{575{,}2—572{,}0}_{573{,}6}$;

V. $\underbrace{548{,}8—537{,}9}_{543{,}4}$; VI. $\underbrace{514{,}7—495{,}3}_{505{,}0}$; E.-Abs. 435.

Reihenfolge der Intensität: V, VI, IV, I, III, II.

Das Spektrum ist bei gleichem Gehalt an Substanz wesentlich schwächer ausgebildet als dies bei den Blutfarbstoff-Porphyrinen und den synthetischen der Fall ist. Charakteristisch ist die größere Intensität des dritten Hauptstreifens (V).

In 5-proc. HCl (Farbe normal rot):

I. $\underbrace{608{,}1—599{,}6}_{603{,}8}$; II. (577,4); III. $\underbrace{559{,}6—552}_{555{,}8}$ ... 541,7; E.-Abs. 425.

Reihenfolge der Intensität: III, I, II.

In konz. Schwefelsäure (blaue Lösung mit roter Fluorescenz):

I. $\underbrace{611{,}8—604{,}9}_{608{,}4}$; II. 570,2 ... $\underbrace{562{,}7—554{,}7}_{558{,}7}$ ... 545,0; E.-Abs. 436.

Die Intensitäten sind gleich.

Digitized by Google

Über Rhodine und Verdine[1]);

von *H. Fischer*, *A. Treibs* und *H. Helberger*.

(Eingelaufen am 16. August 1928.)

Unter relativ milden Bedingungen hat Willstätter[2]) aus Phäophytin Rhodine und Chlorine erhalten. Die beiden wichtigsten Vertreter sind Phytochlorin e und Phytorhodin g von der Formel $C_{34}H_{36}O_5N_4$ bzw. $C_{34}H_{34}O_7N_4$. Phytochlorin e leitet sich vom Chlorophyll A ab, Phytorhodin g vom Chlorophyll B. Phytochlorin e ist eine Tricarbonsäure mit zwei freien Carboxylgruppen und einer als Lactam gebundenen. Phytorhodin g ist eine Tetracarbonsäure, von deren Carboxylen sich nur zwei oder drei in freiem Zustand befinden. Spektroskopisch sind Rhodine und Chlorine prinzipiell ähnlich, von den Porphyrinen deutlich verschieden nicht nur durch die Lage der Streifen, sondern auch im ganzen Habitus. Chlorine und Rhodine stehen zum Chlorophyll in relativ nahen Beziehungen, denn sie sind die magnesiumfreien Derivate der entsprechenden Isochlorophylline. Der Abbau der Chlorine und Rhodine ergibt Porphyrine. Die Rückverwandlung von Porphyrinen in Chlorine und Rhodine ist nicht gelungen, ebensowenig die Überführung von Rhodinen in Chlorine. Über die Konstitution der Chlorine und Rhodine ist noch wenig bekannt, es steht noch nicht fest, ob Chlorine und Rhodine Pyrrolkerne enthalten.

Wir gelangten nun auf verschiedenen Wegen zu Körpern, die nach ihren spektroskopischen Eigenschaften den Rhodinen und Chlorinen ähnlich sind. Mit Halbig und Walach[3]) waren durch Wasserstoffsuperoxyd-Oxydation aus Ätioporphyrinen in konz. Schwefelsäure als Lösungsmittel Monoxy-Derivate erhalten worden, die spektroskopisch obigen Chlorophyllabkömmlingen ähnlich sind, sie enthalten ein Sauerstoffatom. Bei der Fortsetzung dieser Unter-

[1]) Zur Kenntnis der Chlorophylle. II. Mitteilung.
[2]) Chlorophyllbuch S. 290.
[3]) A. 452, 302 (1927).

Digitized by Google

suchung wurden durch Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd Körper erhalten, die 2 und 3 Sauerstoffatome enthalten, ohne daß der spektroskopische Befund sich prinzipiell geändert hätte.

Entsprechend dem früher skizzierten Plan haben wir die Reaktion auf saure Porphyrine übertragen unter mannigfachen Variationen. Zunächst gelangte zur Untersuchung die synthetische Monocarbonsäure VII[1]) (1,4,6,7-Tetramethyl-2,3,8-triäthyl-5-propionsäure-porphin), die unter dem Einfluß von heißer konz. Schwefelsäure mit roter Farbe nach Violett tingierend sich löste; schon nach $^1/_4$ Stunde schlug die Farbe nach rein Grün um und nach Gießen auf Eis, wobei die Farbe nach Blaugrün überging, konnte der Körper mit roter Farbe in Äther getrieben werden. Spektral waren die vier charakteristischen Streifen der Rhodine zu beobachten mit dem einzigen Unterschied, daß sie relativ gleichmäßig ausgebildet waren ähnlich wie bei den Oxydationsprodukten der basischen Porphyrine.[2]) Aus Äther krystallisierte der Körper gut in schönen violetten Rhomben. Zweckmäßiger ist es, statt Schwefelsäure Oleum zu verwenden, hierbei tritt schon bei etwa 50° reichlich Rhodinbildung ein. Die Reaktion wurde auf eine *Porphyrintricarbonsäure*, das mit Herrn Platz erhaltene 1,4,6,7-Tetramethyl-5-äthyl-2,3,8-tripropionsäureporphin[3]), übertragen, ebenso auf Kopro- und Mesoporphyrin. In allen Fällen verlief sie nach dem spektroskopischen Befund gleichartig, nach dem chemischen Verhalten aber und der Elementaranalyse war immer eine Carboxylgruppe in Reaktion getreten. Das Rhodin aus der Monocarbonsäure gab bei der Analyse Zahlen, die auf eine einfache Wasserabspaltung zwischen Carboxylgruppe und dem Porphinkern hinweisen und damit stimmten auch die indifferenten Eigenschaften überein, während die übrigen Rhodine Säuren sind.

Die Analysen stimmten nicht sehr gut, es wurde deshalb aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert. Die so behandelte Substanz enthielt trotz Trocknens bei 80° noch $^1/_2$ Molekül Krystallchloro-

[1]) A. 461, 223 (1928). [2]) A. 452, 302 (1927).

[3]) Schmelzpunkt des Trimethylesters 174°, seines Eisensalzes 283°, des Kupfersalzes 214° (alles korr.).

Digitized by Google

form, das auch bei 110° nicht restlos entwich, ein interessanter Beitrag über die analytischen Schwierigkeiten mancher Körper dieser Reihe.

Das Rhodin gibt ein gut krystallisiertes komplexes *Kupfersalz* unter Änderung des spektroskopischen Befundes; die Analysen des Kupfersalzes stimmen ausgezeichnet auf komplexen Eintritt von Kupfer in das Monocarbonsäureanhydrid. Auch das *Eisensalz* krystallisiert gut; spektroskopisch ist es ähnlich den Eisensalzen der Porphyrine. In Pyridin gibt es ein zweibandiges Spektrum; durch Hydrazin tritt sehr schnell ein Umschlag nach Rot ein und spektroskopisch erscheint ein scharfes einbandiges Hämochromogenspektrum.

Das Phyllin krystallisiert prachtvoll, verträgt aber das Erhitzen auf höhere Temperatur (110°) nicht, weshalb die Analyse noch keine stimmenden Zahlen ergab. Mit konz. Kali entsteht aus dem Rhodin ein intensiv grün gefärbtes komplexes Kaliumsalz mit zweibandigem Spektrum. Beim kurzen Stehen kann man aus ihm leicht das unveränderte Rhodin zurückgewinnen.

Die Oxydation ergibt *Methyläthyl-maleinimid*, Hämatinsäure ist bis jetzt nicht krystallisiert.

Das Rhodin aus Mesoporphyrin krystallisiert gut, gab Analysenzahlen, die ausgezeichnet auf ein Monoanhydrid stimmen. Es enthält noch eine freie Carboxylgruppe, die sich kund gibt durch Existenz eines Kalisalzes, das durchaus analog wie eben beschrieben sich verhält, und Bildung eines Monoesters. Wegen der Empfindlichkeit des Rhodins gegen Säuren führt hier die saure Veresterung nicht zum Ziel; wir waren gezwungen, denselben Kunstgriff anzuwenden, den Willstätter oft in der Chlorophyllreihe benützt hat, Verreiben des Kaliumsalzes mit Dimethylsulfat. Der Monoester krystallisiert gut. Auch hier wurden schön krystallisierte Kupfer- und Eisensalze isoliert.

Beim Koproporphyrin, wegen etwaiger Beziehungen zu Phytorhodin g interessant, verlief die Reaktion nach dem spektroskopischen Befund analog, jedoch steht hier noch die Analyse des schön krystallisierten Körpers aus.

Rhodine haben wir auch noch auf anderen Wegen erhalten. Wir versuchten in Pyrroporphyrin, das ja eine

Digitized by Google

freie Methingruppe trägt, nach Friedel-Crafts mit Hilfe von Aluminiumchlorid und Acetylchlorid den Acetylrest in die freie β-Stellung einzuführen; statt dieser Reaktion trat Rhodinbildung ein. Bei Übertragung der Reaktion auf Mesoporphyrin, das als salzsaures Salz Verwendung fand, trat außer dem bereits beschriebenen Mesorhodin ein Nebenprodukt auf, das in die Klasse der Verdine[1]) gehört. Das Verdin entsteht sekundär aus dem Rhodin unter Einwirkung des Chlorwasserstoffs, was auch weiter dadurch bestätigt wird, daß bei Verwendung von Mesoporphyrin-chlorhydrat statt Mesoporphyrinester zur Erzeugung des Rhodins auch Verdin als Nebenprodukt entsteht. Auch kann aus Mesorhodin durch Einwirken von konz. Salzsäure künstlich das Mesoverdin erzeugt werden. Mesoverdin krystallisiert prachtvoll und ist isomer mit Rhodin. Es ist charakterisiert durch ein gut krystallisiertes salzsaures Salz sowie Komplexsalze, von denen wir das *Kupfersalz* beschreiben.

Weiter haben wir bei der Decarboxylierung des Phylloporphyrins, wie in der vorstehenden Mitteilung beschrieben, Rhodin, Chlorin und Verdin nebeneinander beobachtet. Beim Rhodin und Verdin handelt es sich nach der Analyse ebenfalls um ein einfaches intramolekulares Anhydrid des Phylloporphyrins.

Auch beim alkalischen Abbau der oben erwähnten Porphintricarbonsäure wurde das Chlorin-Spektrum beobachtet (mit Platz); ebenso war ein ähnlicher spektroskopischer Befund bei der Gewinnung des Hämoporphyrins aus Hämatoporphyrin zu beobachten; in beiden Fällen war die Farbstoffmenge zu gering, um eine Isolierung zu ermöglichen.

Besonders bemerkenswert und wichtig ist das Verhalten der K-Salze der Rhodine in Pyridin. Gießt man zu einer Pyridinlösung von Rhodin 30-proc. methylalkoholische Kalilauge, so beobachtet man ein zweibandiges Spektrum, das außerordentlich an das von Willstätter beschriebene Verhalten der Chlorine und Rhodine[2]) erinnert. Hier sind diese K-Salze außerordentlich unbeständig. Innerhalb we-

[1]) Vgl. die I. Mitteilung. [2]) Chlorophyllbuch S. 301.

Digitized by Google

niger Minuten verschwindet die Grünfärbung, geht in Gelbbraun über ähnlich wie bei der „Phasenprobe“ [1]) und bei den Monocarbonsäuren kann man durch Verdünnen mit Wasser leicht indifferentes Verdin in Äther bringen, während beim Mesorhodin ein saures Verdin entsteht. Letzteres Verdin hat sich als identisch erwiesen mit dem aus Mesoporphyrin nach den oben angegebenen Methoden direkt erhaltenen. Ebenso waren die Verdine aus Pyrro- und Phylloporphyrin dem bei der Brenzreaktion erhaltenen außerordentlich ähnlich, wenn auch der Beweis durch die Analyse noch nicht erbracht ist.

Beim Mesoverdin ist die Isomerie mit dem Rhodin durch die Elementaranalyse sichergestellt, ebenso wie bei Phyllo-rhodin und -verdin.[2])

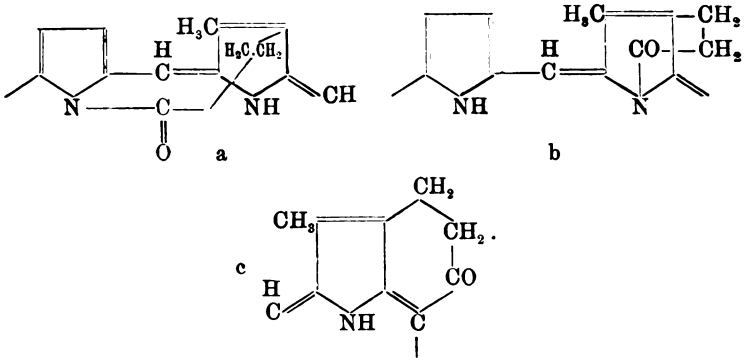
Fassen wir das bisher Gesagte kurz zusammen, so ergibt sich folgendes: Aus sauren Porphyrinen läßt sich scheinbar allgemein ein Molekül Wasser abspalten. Die Wasserabspaltung hat einen starken spektroskopischen Einfluß, das typische Porphyrinspektrum ist nicht mehr vorhanden, statt dessen tritt ein den Rhodinen ähnlicher Spektralbefund auf. Metalle sind komplex einführbar. Rückverwandlung in Porphyrin scheint schwierig zu sein, jedoch sind die Versuche noch nicht abgeschlossen. Sauer und alkalisch lassen sich die Rhodine isomerisieren zu Verdinen, ohne Auftreten von Porphyrin als Zwischenprodukt.

Versuchen wir auf Grund dieser experimentellen Tatsachen uns ein Bild von den Konstitutionsänderungen im Porphyrinmolekül zu machen, so muß eine Wasserabspaltung zwischen einer Carboxylgruppe des Propionsäurerestes und dem Porphinkern stattfinden, wobei nur die Imingruppen zweier Kerne in Betracht kommen oder eine der 4 Methingruppen. Nachdem nur eine einmalige Anhydrisierung stattfindet, wäre es das Nächstliegende, die Anhydrisierung zwischen Carboxylgruppe und dem Pyrrolkern I oder II anzunehmen, entsprechend Schema a oder b:

---

[1]) Ebenda S. 27. [2]) A. 466, 239 u. 241 (1928).

Digitized by Google



Bei einer Monocarbonsäure entsteht natürlich so eine indifferente Verbindung, während bei den Polycarbonsäuren der saure Charakter erhalten bleibt.

Gegen diese einfache Auffassung erheben sich aber beträchtliche Bedenken. Zunächst tritt ja glatte Komplexsalzbildung z. B. mit Kupfersalzen ein, woraus gefolgert werden kann, daß die beiden Imingruppen noch vorhanden sein müssen. Dann sollte aber eine N—CO-Bindung hydrolytisch leicht spaltbar sein, was nicht der Fall ist und dann ergeben sich im Modell unmögliche Spannungsverhältnisse. Endlich ist bei einer Konstitutionsänderung in obigem Sinne nicht recht der starke Unterschied im Spektralverhalten verständlich. Nimmt man dagegen die Anhydrisierung zu einer Methingruppe an, so entsteht ein ziemlich spannungsfreies Sechsringsystem, gemäß c.

Ein hydrierter, im Kohlenstoffring Sauerstoff tragender Indolkern ist entstanden, dessen Anwesenheit das abnorme spektroskopische Verhalten wohl verursachen kann, insbesondere, wenn wir uns vor Augen halten, daß hier nun sehr leicht eine Isomerisation zum Enol stattfinden kann.

Diese Enolisierung könnte auch das Verhältnis der Rhodine und Verdine, die ja isomer sind, verständlich erscheinen lassen, allerdings ist der Vorgang: Rhodin → Verdin bis jetzt nicht reversibel und die Verdine sind beträchtlich stabiler als die Rhodine. Dazu kommt der enorme spektroskopische Unterschied zwischen den beiden insofern, als Rhodine vier Streifen zeigen, Verdine einen einzigen im äußerten Rot; man müßte die weitere Annahme machen, daß durch die Enolisierung eine Verschiebung der Doppelbindungen im Gesamtporphin-

Digitized by Google

gerüst bedingt wäre. Andererseits ist aus den bereits oben angeführten Gründen auch für die Verdine eine Anhydrisierung zur Iminogruppe eines Kernes abzulehnen. Die Bildung eines neuen Ringsystems, wie es Willstätter[1]) für den Übergang von Chlorophyll in Porphyrin annimmt, ist nicht außer acht zu lassen.

Bei einem solchen System ist natürlich auch Komplexsalzbildung noch ohne weiteres möglich und die einseitige Belastung des Porphinkerns erklärt vielleicht die gänzlich veränderten Eigenschaften des Porphingerüstes. Nicht verständlich ist, warum nur gerade eine Methingruppe reagiert im Gegensatz zu den übrigen. Allerdings scheint eine Methingruppe ja eine besondere Stellung einzunehmen, denn bis jetzt sind nur Trinitro- und Trioxyderivate bei den Ätioporphyrinen erhalten worden und beim Tetrachlor-mesoporphyrin ergab sich seinerzeit[2]), daß von den vier eingetretenen Chloratomen eines besonders labil ist. Nicht unwichtig scheint uns auch die prinzipielle Übereinstimmung im spektroskopischen Befund der Monoxy-ätioporphyrine und der Rhodine zu sein. Bei den Monoxykörpern muß wohl der Eintritt an einer Methingruppe in Form einer Oxygruppe erfolgt sein und wenn Ringschluß (vgl. die Formel) zu derselben Methingruppe durch Anhydrisierung stattfindet, so kann man sich schon vorstellen, daß die Ringbildung einen ähnlichen Effekt auslöst wie der Eintritt der Oxygruppe, wie ja auch wieder die Trinitroporphyrine mit den Trioxyporphyrinen spektroskopisch vergleichbar sind. Freilich reicht das experimentelle Material noch nicht aus, um obige Anschauung mit Sicherheit beweisen zu können.

Dagegen gibt die Tatsache, daß nur *eine* Carboxylgruppe unter Wasseraustritt reagiert, Anregung zu weiteren Versuchen, vor allen Dingen mit Uro- und Iso-uroporphyrin. Tritt bei diesen, die Carboxylgruppen in Malonsäurestellung tragenden Porphyrinen, die Anhydrisierung auch nur mit *einer* Carboxylgruppe ein, so wird hier dann wohl die Abspaltung der übrigen Carboxylgruppen durchführbar sein und man wird so vielleicht zu den biologisch wichtigen Pentacarbonsäuren gelangen können.

---

[1]) Chlorophyllbuch S. 339. [2]) B. 46, 2460 (1913).

Digitized by Google

Die wichtigste Frage ist nun natürlich die, ob diese künstlichen Rhodine vergleichbar sind mit den von Willstätter isolierten Rhodinen aus Chlorophyll. Prinzipiell muß dies auf Grund des spektroskopischen Befundes bejaht werden, wenn auch Abweichungen in der Art der Absorption vorliegen dergestalt, daß bei den Chlorinen und Rhodinen die zwei mittleren Banden schwächer ausgebildet sind wie bei diesen künstlichen Rhodinen. Letztere sind ferner bis jetzt durch Alkali nicht rückwärts in Porphyrine umwandelbar, wie dies ja für Rhodine und Chlorine in der Chlorophyllreihe charakteristisch ist. Aber diese Differenz halten wir nicht für sehr schwerwiegend, weil solche Stabilitätsunterschiede leicht durch die Stellung der Substituenten bedingt sein können. Wir erinnern hier an die außerordentliche Differenz der Haftfestigkeit der Carboxylgruppen im Uro- und Iso-uroporphyrin, die sich auch beim oxydativen Abbau bemerkbar macht insofern, als aus Uroporphyrin die carboxylierte Hämatinsäure sehr leicht faßbar ist, während aus Iso-uroporphyrin nur schwierig der Abbau in dieser Richtung gelingt.[1])

Nun besteht aber noch ein großer Unterschied zwischen den Rhodinen und Chlorinen im Sauerstoffgehalt. Rhodine sind nach Willstätter sauerstoffreicher als Chlorine. Durch Übertragung der Schwefelsäure–Wasserstoffsuperoxydreaktion auf Mesoporphyrin ist es uns bis jetzt gelungen, *ein* sauerstoffreicheres Rhodin zu erzielen, das auch spektroskopisch den Chlorophyllabkömmlingen außerordentlich ähnlich erscheint. Die nähere Untersuchung und insbesondere die Übertragung obiger Reaktionen auf weitere Porphyrine wird wohl bald weitere Aufklärung bringen. Immerhin aber glauben wir schon jetzt in der Lage zu sein, auf Grund der bisherigen Befunde im Verein mit den Feststellungen der I. Mitteilung als *Arbeitshypothese* einige Vorstellungen über den Bau des Chlorophylls entwickeln zu dürfen. Nachdem so leicht aus typischen Porphyrinen sich Rhodine und scheinbar auch Chlorine bilden können, glauben

[1]) A. 457, 86, 87 (1927).

Digitized by Google

wir, daß auch im Chlorophyll bereits vier Pyrrolkerne enthalten sind und auf Grund der Ätioporphyrinkonstitution des Chlorophylls mit einer freien Methingruppe ergibt sich als weitere Frage folgende: Sollen wir im Chlorophyll selbst eine freie Methingruppe formulieren oder nicht? Nach Willstätter besitzt das Ätioporphyrin des Chlorophylls 31 C-Atome, seine Ableitung ergibt sich am besten aus folgendem Schema, das den Willstätterschen Arbeiten entnommen ist:

Chlorophyll A ($C_{32}H_{30}N_4MgO$) (CO_2CH_3) ($CO_2C_{20}H_{39}$) → Alkali kalt Chlorophyllin A $C_{32}H_{30}N_4MgO$ $(COOH)_2$;

mit Alkali auf 140° erhitzt → Glaukophyllin ($C_{31}H_{33}N_4Mg$)$(COOH)_2$ → Alkali bei 150° → Rhodophyllin ($C_{31}H_{32}N_4Mg$) $(COOH)_2$;

mit Alkali auf 200° Pyrrophyllin ($C_{31}H_{33}N_4Mg$) COOH mit Natronkalk Ätiophyllin $C_{31}H_{34}N_4Mg$.

Wir sehen durch Alkalien sich einen gleichmäßig decarboxylierenden Abbau vollziehen unter Erhaltung des komplex gebundenen Magnesiums, unter Eliminierung der Gruppe CO. Ätioporphyrin hätte dann 31 C-Atome, während unsere synthetischen Ätioporphyrine deren 32 haben. Auf Grund der I. Mitteilung halten wir die Formel mit 30 C-Atomen für gesichert. Aber es erhebt sich die Frage, ob nicht durch den brutalen Abbau des Chlorophylls Seitenketten abgesprengt sind, mit anderen Worten, ob nicht dem intakten Chlorophyll ein Ätioporphyrin mit 32 C-Atomen zugrunde liegt. Es ist nun nicht sehr wahrscheinlich, daß die Seitenketten der Chlorophyll-Porphyrine wesentlich anders gebaut sind als die der Blutfarbstoff-Porphyrine, denn nach den Willstätterschen Untersuchungen tritt bei der Oxydation Methyläthyl-maleinimid[1]) und Hämatinsäure auf. (Allerdings ist auf carboxylierte Hämatinsäure noch nicht geachtet worden und diese ist sehr hinfällig.) Ätioporphyrin aus Blutfarbstoff hat die Formel $C_{32}H_{38}N_4$,

[1]) Dieses in der Chlorophyllreihe primär, beim Hämin erst sekundär.

Digitized by Google

das nächst niedere Homologe $C_{31}H_{36}N_4$. Es ist nun unmöglich, hieraus ein Ätioporphyrin mit freier Methingruppe zu konstruieren, es sei denn, daß man eine Methylgruppe eliminiert oder einen Propylrest einsetzt, alles unwahrscheinliche Annahmen. Dagegen lassen sich Chlorophyll und seine Derivate vereinbaren mit einem Ätioporphyrin mit 30 C-Atomen, Tetramethyl-triäthylporphin entsprechend. Wir nehmen also dann im Chlorophyll selbst eine freie Methingruppe an, womit im Einklang steht, daß Phylloporphyrin bereits beim Abbau des Chlorophylls mit Alkoholaten bei 140° entsteht. Bauen wir nun von diesem Ätioporphyrin mit 30 C-Atomen rückwärts ein Chlorophyll auf, so kommen wir zu einer Tricarbonsäure mit 33 C-Atomen; zwei CO_2H-Gruppen sind verestert, eine mit Methylalkohol, die zweite mit Phytol; die dritte ist anhydrisiert mit einer Methingruppe wie bei den synthetischen Rhodinen. Das sauerstoffreichere Chlorophyll B würde dann erklärt durch den Eintritt von Oxygruppen in den Porphinkern an den α-Methingruppen.

Als weitere experimentelle Anregung ergibt sich, die Synthese der Porphin-tripropionsäuren mit einer freien Methingruppe in den Vordergrund zu stellen — eine Aufgabe, die nicht allzu schwer zu lösen ist, weil hier nur acht isomere Porphyrine zu erwarten sind.

Gelingt bei diesen Porphyrinen dann die Rhodinbildung, was wohl kaum in Frage steht, so müßten dann in den Magnesiumsalzen Chlorophylline, gewissermaßen Chlorophyll-Modelle vorliegen, auf deren Synthese wir lossteuern. Der analoge Aufbau von „Chlorophyllinen“ mit der Stammsubstanz mit 32 C-Atomen ist auch in Bearbeitung, ebenso wie die Porphyrine bzw. Rhodine mit Malonsäuren, denn der Malonsäuretyp wird mindestens für eine Seitenkette des Chlorophylls in Betracht kommen, da sonst die außerordentlich leichte Eliminierung des einen CO-Restes schwer verständlich erschiene.

Digitized by Google

Versuche.

Einwirkung von Acetylchlorid und Aluminiumchlorid auf Pyrro-porphyrin.

Pyrrorhodin (Treibs).

Etwas Pyrro-porphyrin wurde mit großem Überschuß an Acetylchlorid, das mit der dreifachen Menge Schwefelkohlenstoff verdünnt war, unter Zusatz von selbst dargestelltem Aluminiumchlorid gekocht. Nach kurzer Zeit färbte sich die Reaktionsmasse grün und die Hauptmenge der Substanz war als zähe blaugrüne Masse an der Wand des Gefäßes niedergeschlagen. Nach einer halben Stunde wurde im Vakuum abgedampft, das Reaktionsprodukt mit Wasser zersetzt und in Äther getrieben. Nach Entfernung von wenig unverändertem Porphyrin mittels Natronlauge wurde mit 5-proc. Salzsäure ein Rhodin ausgezogen, während der Restäther grünlich gefärbt zurückblieb und keinen definierten Farbstoff abgab. Das Pyrro-rhodin krystallisiert in bräunlich-violetten Stäbchen aus Chloroform–Methylalkohol und schmilzt auf dem Block bei 280°.

4,189 mg Subst.: 11,815 mg CO_2, 2,615 mg H_2O (bei 80° getrocknet). — 3,154 mg Subst.: 0,324 ccm N (17°, 717 mm).

$C_{31}H_{32}N_4O$	Ber.	C 78,11	H 6,77	N 11,76
	Gef.	„ 76,92	„ 6,99	„ 11,41.

Das Rhodin geht aus Äther nicht in Natronlauge, seine Salzsäurezahl ist 4.

Die Farbe der ätherischen Lösung steht zwischen der des Phytorhodin g und der Porphyrinfarbe. In Salzsäure ist die Farbe blaugrün mit schwach roter Fluorescenz, im künstlichen Licht violett. Spektroskopisch ist es vollkommen dem Phyllo-rhodin[1]) gleich, weshalb auf die dortigen Zahlen verwiesen sei.

Auch in den übrigen Eigenschaften besteht große Ähnlichkeit; vielleicht sind die beiden Rhodine identisch.

Pyrro-porphyrin gibt mit Acetylchlorid in Essigsäure-

[1]) A. **466**, 291 (1928).

Digitized by Google

anhydrid beim Erhitzen auf 100° kein Rhodin, wohl aber konnte eine geringe Menge Rhodin beobachtet werden beim Kochen einer Suspension des Porphyrins in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid.

Mesorhodin.

Ganz analog wie mit Pyrro-porphyrin wurde mit *Mesoporphyrin* verfahren, das als salzsaures Salz zur Anwendung kam.

Neben dem Mesorhodin, das der ätherischen Lösung mit 1,5-proc. Salzsäure entzogen wurde, ließ sich durch gründliche Salzsäurefraktionierung ein Verdin isolieren, das neben gefärbten Verunreinigungen im Äther verblieb, infolge seiner guten Krystallisationsfähigkeit jedoch leicht zu gewinnen war. Die Menge dieses Nebenproduktes war mit Ausnahme eines Versuches gering. Die Ursache der Entstehung war in diesem Falle starke Erwärmung infolge zu langsamen Versetzens der grünen Reaktionsmasse mit Wasser.

Das Mesorhodin krystallisierte nach der Salzsäure-Ätherreinigung aus Pyridin–Aceton in schönen Stäbchen von braun-violetter Farbe.

4,402 mg Subst.: 12,01 mg CO_2, 2,77 mg H_2O (bei 80° getrocknet). — 3,399 mg Subst.: 0,325 ccm N (19°, 721 mm).

$C_{34}H_{36}N_4O_3$	Ber.	C 74,41	H 6,62	N 10,22
	Gef.	„ 74,41	„ 7,04	„ 10,60.

Das Mesorhodin ist noch eine Säure, läßt sich also durch Alkalien aus der ätherischen Lösung ausziehen und ist durch Abspaltung von einem Mol. Wasser aus Mesoporphyrin entstanden.

Zum gleichen Mesorhodin gelangt man durch die wasserentziehende Wirkung rauchender Schwefelsäure.

1,9 g Mesoporphyrin wurden mit 50 ccm Schwefelsäure übergossen und langsam 100 ccm rauchende Schwefelsäure von 20 Proc. SO_3-Gehalt eingetragen. Es findet infolge geringen Wassergehaltes der gewöhnlichen konz. Schwefelsäure mäßige Erwärmung statt, die die Reaktion beschleunigt. Das Ende wird erkannt, indem eine kleine Probe

Digitized by Google

der nun intensiv grünen Lösung entnommen wird und der in Äther gebrachte Farbstoff auf Abwesenheit des Rotstreifens des Mesoporphyrins bei 623 geprüft wird. Nun wird in eine konz. Natriumacetatlösung gegossen, die mit reichlich Eis versetzt ist, der ausgefällte Farbstoff ist gut filtrierbar und wird nach dem Auswaschen und Trocknen durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Pyridin–Aceton rein erhalten. Die Ausbeute beträgt 50 Proc. Der Schmelzpunkt auf dem Block liegt bei 297°.

4,307 mg Subst.: 11,800 mg CO_2, 2,555 mg H_2O (bei 80° getrocknet). — 3,511 mg Subst.: 0,344 ccm N (22°, 723 mm). — 2,901 mg Subst.: 0,278 ccm N (21°, 722 mm).

$C_{34}H_{36}N_4O_3$	Ber.	C 74,41	H 6,62	N 10,22
	Gef.	„ 74,72	„ 6,64	„ 10,78, 10,57.

Das reine Mesorhodin ist in Äther ziemlich schwer löslich, ebenso in Chloroform. Seine Salzsäurezahl ist 0,7. Die Farbe der Lösungen gleicht der des Pyrrorhodins. Die Lösungen zeigen nicht das stark gelbe Tingieren der Lösungen des Phytorhodin g. Das Spektrum ist verschieden sowohl von Pyrrorhodin wie auch von Phytorhodin g.

In Äther:

I. $\underbrace{641{,}2—632{,}0}_{636{,}6}$; II. $\underbrace{590{,}6—576{,}1}_{583{,}3}$; III. $\underbrace{549{,}8—541{,}2}_{545{,}5}$;

IV. $\underbrace{518{,}3—503{,}0}_{510{,}6}$; E.-Abs. 437.

Reihenfolge der Intensität: I, IV, III, II.

Streifen I dominiert nicht so stark wie beim Rhodin g. Das Spektrum ist wesentlich verwaschener als ein Porphyrinspektrum.

In 5-proc. HCl:

I. $\underbrace{629—615{,}0}_{622{,}0}$; II. $\underbrace{577{,}5—560{,}6}_{569{,}0}$.

Reihenfolge der Intensität: I, II.

Die Farbe in Salzsäure ist blaugrün ohne Fluorescenz im Gegensatz zu Pyrro- und Phyllorhodin. In künstlichem Licht bleibt die Farbe auch grün.

Mit dem Rhodin aus Monocarbonsäure VII besteht volle spektroskopische Übereinstimmung in Äther und Salzsäure. Auch die Farbnuancen stimmen völlig überein.

Digitized by Google

Die Veresterung des Mesorhodins gelingt nicht mit methylalkoholischer Salzsäure, in der Hitze wie auch in der Kälte findet Zersetzung statt. Dies steht in Analogie mit dem Verhalten des Phytochlorins e und Phytorhodins g, bei beiden Farbstoffen gelang Willstätter und Utzinger[1]) die Veresterung nur durch Verreiben der K-Salze mit Dimethylsulfat. Diese Veresterungsmethode führte auch hier zum Ziel.

K-Salz des Mesorhodins. 0,15 g Rhodin wurden in 5 ccm Pyridin gelöst und mit heißer verdünnter wäßrig-methylalkoholischer Kalilauge versetzt, bis nach einiger Zeit annähernd quantitative Abscheidung erreicht war. Das K-Salz erschien in sehr kleinen Krystallen, die durch Zentrifugieren von der Hauptmenge der Mutterlauge abgetrennt wurden und sich dann nach dem Verreiben mit Methylalkohol gut absaugen ließen.

4,197 mg Subst.: 0,548 mg K_2SO_4.

$C_{34}H_{35}N_4O_3K$ Ber. K 6,67 Gef. K 5,86.

Mesorhodin-methylester. Das K-Salz wurde mit überschüssigem Dimethylsulfat, das man zuvor mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt hatte, verrieben und einige Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde mit Pyridin gelöst, in Äther gebracht und mit Natronlauge und Wasser gewaschen, der Ätherrückstand aus Chloroform–Methylalkohol dreimal umkrystallisiert.

Der Ester bildet glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 268° (korr.).

4,120 mg Subst.: 11,180 mg CO_2, 2,620 mg H_2O. — 3,386 mg Subst.: 0,320 ccm N (22°, 723 mm). — 6,542 mg Subst.: 1,815 mg AgJ.

$C_{35}H_{38}N_4O_3$	Ber. C 74,70	H 6,81	N 9,96	OCH_3 5,42
	Gef. „ 74,01	„ 7,12	„ 10,40	„ 3,67.

Spektroskopisch ist der Ester mit dem freien Rhodin identisch, seine Salzsäurezahl ist $1^1/_2$.

Die Veresterung gelingt auch, wenn man das Rhodin selber mit Dimethylsulfat behandelt.

---

[1]) A. 382, S. 173 (1911).

Digitized by Google

Das Mesorhodin ist nicht so stabil wie ein Porphyrin; wie schon erwähnt, wirkt methylalkoholische Salzsäure zersetzend. Kochen mit Eisessig wird ebenfalls nicht vertragen.

Komplexsalzbildung tritt ein. Zu einer kalten konz. Lösung in Pyridin wurde eine abgekühlte Lösung von Kupferacetat in Eisessig gegeben, nach 24 Stunden war das *Kupfersalz* in feinen Kryställchen ausgefallen. Konzentrierte Schwefelsäure gab daraus wieder das Rhodin zurück, ein Beweis dafür, daß bei der Komplexbildung keine Veränderung des Rhodins erfolgt war.

3,723 mg Subst.: 0,476 mg CuO.

$C_{34}H_{34}N_4O_3Cu$ Ber. Cu 10,41 Gef. Cu 10,22.

Das *Mg-Komplexsalz des Meso-rhodins* wurde durch Übergießen von Rhodin mit einer Lösung von CH_3MgJ und Behandeln mit Chlorammoniumlösung erhalten. Die ätherische Lösung ist prachtvoll blaugrün mit intensiv roter Fluorescenz.

Spektrum in Äther:

I. $\underbrace{608{,}8—591{,}0}_{599{,}9}$; II. $\underbrace{567{,}4—548{,}0}_{557{,}7}$; III. (515,3); E.-Abs. 444.

Intensitäten: I, II; III.

Bei künstlichem Licht erscheint die Lösung rein violett.

Bei starkem Einengen der ätherischen Lösung und Versetzen mit etwas Petroläther begann das Phyllin zu krystallisieren, es schieden sich jedoch hinterher noch Schmieren ab, so daß eine einwandfreie Isolierung noch nicht gelang.

Das Phyllin ist gegen Salzsäure relativ beständig, 2-proc. Salzsäure zerlegt nur langsam, 5-proc. wesentlich schneller.

Beim Durchschütteln der ätherischen Lösung mit 10-proc. Natronlauge verliert die Lösung ihre Fluorescenz und wird rein grün, ohne daß der Farbstoff aus dem Äther in die Natronlauge geht. Beim Auswaschen der Ätherlösung mit Wasser kehrt die ursprüngliche Farbe zurück. Das Na-Salz des Phyllins ist demnach in Äther leicht löslich und besitzt bei 602,6 und bei 560 Absorptionsstreifen.

Konzentrierte methylalkoholische Kalilauge nimmt mit grüner Farbe aus Äther auf, mit Streifen bei 608,6 und 558,7. Beim Verdünnen mit Wasser geht der Farbstoff mit grüner Farbe ohne Fluores-

Digitized by Google

cenz in den Äther. Beim längeren Stehen der methylalkoholischen Lösung findet Veränderung unter Gelbfärbung statt.

Fe-Komplexsalz des Meso-rhodins. Durch Versetzen einer Pyridinlösung des Rhodins mit einer kalten Auflösung von Eisen in Eisessig und etwas wäßriger Kochsalzlösung wurde alsbald Komplexbildung erzielt, ohne daß Krystallisation eintrat. Die filtrierte Lösung wurde daher im Vakuum verdampft, der Rückstand mit Kochsalz und gesättigtem Eisessig kurz aufgekocht und jetzt erfolgte beim Erkalten alsbald Krystallisation.

4,662 mg Subst.: 10,770 mg CO_2, 2,405 mg H_2O, 0,561 mg Fe_2O_3.

$C_{34}H_{34}N_4O_3FeCl$	Ber.	C 64,00	H 5,37	Fe 8,75
	Gef.	„ 63,01	„ 5,76	„ 8,41.

Spektrum in Pyridin + Hydrazin:

$\underbrace{585—559}_{572}$; 500 . . . E.-Abs. 450.

Der Streifen ist ziemlich intensiv aber unscharf begrenzt.

Mesoverdin.

Die oben erwähnte vermehrte Bildungsweise deutete bereits darauf hin, daß Mesoverdin ebenso wie Phylloverdin einer sekundären Reaktion sein Entstehen verdanke. Auch hier findet die Bildung aus dem Rhodin unter der Einwirkung von Salzsäure statt. Löst man Mesorhodin in konz. Salzsäure, so erhält man eine schöne grüne Lösung, die jedoch nach kurzer Zeit mißfarbig wird. Wird nun die olivfarbene Lösung mit Äther–Salzsäure fraktioniert, so findet man neben Ausgangsmaterial Mesoverdin (und Produkte totaler Zersetzung). Verwendet man bei der Mesorhodindarstellung mit Schwefelsäure statt Mesoporphyrin dessen salzsaures Salz, so tritt auch als Nebenprodukt das Verdin auf. Das Mesoverdin krystallisiert aus Pyridin–Aceton in prachtvoll glänzenden, dunkelgrünen Prismen vom Schmelzp. 298°. Salzsäurezahl 2,5.

In reinem Zustand ist es recht schwer löslich. Es scheint ein Isomeres von Mesorhodin zu sein, ebenso wie das Phylloverdin ein Isomeres des Phyllorhodins.

Digitized by Google

3,656 mg Subst.: 9,990 mg CO_2, 2,260 mg H_2O (80° getrocknet). — 3,800 mg Subst.: 0,344 ccm N (19°, 722 mm).

$C_{34}H_{36}N_4O_3$	Ber.	C 74,41	H 6,62	N 10,22
	Gef.	„ 74,52	„ 6,92	„ 10,05.

Das Mesoverdin ist eine Säure und wird durch Alkalien aus Äther ausgeflockt. Durch Lösen in wenig konz. HCl unter Zusatz von Äther und Verdünnen mit Wasser auf $^1/_3$ erzielt man Krystallisation des *salzsauren Salzes*, das nach einigem Stehen in äußerst feinen Kryställchen erscheint. Es muß sich um das zweifach salzsaure Salz handeln, das jedoch beim vorsichtigen Auswaschen mit Wasser bereits Salzsäure verloren hat.

2,235 mg Subst.: 0,840 mg AgCl.

$C_{34}H_{36}N_4O_3.2HCl$	Ber.	Cl 11,42	Gef. Cl 9,30.
$C_{34}H_{36}N_4O_3.HCl$	„	„ 6,08.	

Auch das Verdin gibt in üblicher Weise ein *Kupfersalz*, das jedoch erst auf Zusatz von wenig Wasser zur Eisessiglösung auskrystallisierte.

2,923 mg Subst.: 0,405 mg CuO.

$C_{34}H_{34}N_4O_3Cu$	Ber.	Cu 10,41	Gef. Cu 11,07.

Das Verdin läßt sich mit methylalkoholischer Salzsäure ebensowenig wie das Rhodin verestern, auch hier findet Zersetzung statt. Mesoverdin hat einen schwachen Absorptionsstreifen bei 700, der mit dem Gitterspektroskop nicht gemessen werden konnte, wegen zu geringer Lichtstärke im äußersten Rot, der jedoch mit dem kleinen Prismenspektroskop gut zu messen ist. Die sauren Lösungen haben keinen Absorptionsstreifen.

Einwirkung von methylalkoholischer Kalilauge auf Rhodine.

Versetzt man eine Lösung eines Rhodins in Pyridin mit konz. methylalkoholischer Kalilauge, so findet alsbald Farbumschlag nach Grün statt. Diese grüne Färbung geht jedoch nach kurzer Zeit in Gelbbraun über. Im Falle des Rhodins aus Monocarbonsäure VII, sowie Phyllo- und Pyrrorhodins gelingt es durch Verdünnen mit Wasser den neu-

Digitized by Google

entstandenen Farbstoff mit grüner Farbe in Äther zu treiben, dem Spektralbefund nach, Streifen bei 700 und den Eigenschaften entsprechend, handelt es sich um Verdin, das aus allen 3 Farbstoffen beim Einengen der ätherischen Lösung alsbald krystallisierte.

Genauer untersucht wurde die Reaktion beim *Mesorhodin*, das leichter zugänglich ist.

Die mit KOH auftretende intermediäre Grünfärbung weist zwei Streifen bei 622 und 579 auf, die jedoch nach wenigen Sekunden bereits verschwinden. Nach 2 Minuten ist die Lösung rein gelbbraun, ähnlich einer sehr konz. $FeCl_3$-Lösung, und wird in Wasser gegossen. Beim Ansäuern mit Salzsäure unter Äther fiel ein Teil des Farbstoffs in äußerst feinen grünen Kryställchen aus, die abgesaugt wurden, während der Rest in Äther getrieben wurde und beim Einengen krystallisierte. Das Ganze wurde 3 mal aus Pyridin–Aceton krystallisiert.

Das Verdin kommt in schräg abgeschnittenen grünen Prismen und hatte den Schmelzp. 308° auf dem Block, also etwas höher als das Verdin anderer Herkunft (298°), das Gemisch schmolz bei 302°. Die Reaktion verläuft mit guter Ausbeute. Zur Analyse war bei 65° im Vakuum getrocknet.

4,730 mg Subst.: 12,865 mg CO_2, 2,800 mg H_2O. — 3,484 mg Subst.: 0,344 ccm N (21°, 724 mm). — 3,599 mg Subst.: 0,350 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{34}H_{36}N_4O_3$	Ber.	C 74,41	H 6,62	N 10,22
	Gef.	„ 74,18	„ 6,67	„ 10,92, 10,72.

Auch spektroskopisch besteht Übereinstimmung. Das Mesoverdin wird also bei der Einwirkung von Salzsäure sowohl wie auch von methylalkoholischer Kalilauge auf Mesorhodin erhalten.

Pyridinlösungen der Verdine geben mit methylalkoholischer Kalilauge die typischen gelben Lösungen, die oben beschrieben sind.

Mesoverdin war nach 2 stündigem Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge im siedenden Wasserbad verändert.

Die Rückverwandlung des Mesorhodins zum Porphyrin ist noch nicht gelungen. 5 mg Rhodin wurden mit Kalium-

Digitized by Google

hydroxyd in Methylalkohol unter Pyridinzusatz in der Silberhülse auf 210° erhitzt (Stickstoffatmosphäre). Es trat keine Spur Porphyrin auf, während im Parallelversuch mit noch weniger Phytorhodin g Porphyrin gefunden wurde.

Rhodin aus Monocarbonsäure VII (Helberger).

0,5 g Monocarbonsäure VII werden in 25 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und dazu 25 ccm Oleum von etwa 20-proc. SO_3 gegeben. Es wird nunmehr 10 Minuten lang eine Temperatur von 50° eingehalten, dann die erkaltete Lösung auf Eis gegossen. Die blaugrüne Lösung wird mit Chloroform unter gleichzeitigem Abstumpfen der Säure mit Ammoniak erschöpfend ausgeschüttelt, die Chloroformauszüge mit Wasser gewaschen und dann ziemlich stark eingeengt. Zu der konz. Chloroformlösung gibt man in der Hitze das doppelte Volumen heißen Methylalkohol. Nach dem Erkalten hat sich der Körper in glänzenden violetten Blättchen abgeschieden. Ausbeute 0,44 g. Ist in Chloroform ziemlich leicht löslich, schwer in kaltem Pyridin, leicht in heißem. Ziemlich schwer in Äther (krystallisiert daraus entweder in Rhomben oder feinen Nadeln), unlöslich in Methylalkohol.

Zur Analyse wurde aus Äther krystallisiert und über P_2O_5 bei 80° konstant getrocknet. Zersetzungspunkt gegen 260°.

4,729 mg Subst.: 13,500 mg CO_2, 3,075 mg H_2O. — 3,501 mg Subst.: 0,34 ccm N (20°, 725 mm).

$C_{33}H_{36}N_4O$	Ber.	C 78,52	H 7,19	N 11,11
	Gef.	„ 77,86	„ 7,26	„ 10,79.

Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform–Methylalkohol und Trocknen bei 80° zur Gewichtskonstanz wurden folgende Zahlen erhalten, die gut auf den Gehalt von $^1/_2$ Molekül Chloroform stimmen.

4,518 mg Subst.: 11,830 mg CO_2, 2,610 mg H_2O. — 4,443 mg Subst.: 1,57 mg AgCl. — 3,675 mg Subst.: 0,337 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{33}H_{36}N_4O.{}^1/_2\,CHCl_3$

Ber.	C 71,28	H 6,52	N 9,85	Cl 9,43
Gef.	„ 71,42	„ 6,49	„ 10,20	„ 8,74.

Gegen verdünnte Säuren, sowie Eisessig beim Erhitzen ist der Körper empfindlich. Eine Lösung desselben in ver-

Digitized by Google

dünnter wäßriger etwa 5-proc. HCl verwandelt die zunächst grünstichig blaue Farbe in Hellgrün, nach 2 tägigem Stehen ist das Streifenspektrum verschwunden. Auch diese Erscheinung ist noch nicht näher untersucht. Dagegen scheint eine Lösung des Körpers in konz. Schwefelsäure einige Tage haltbar zu sein.

Spektroskopie in Pyridin, $^1/_{10}$ mm-Spalt:

I. 642,9—630,0 (636,4); II. 592,0—575,0 (583,0) (sehr verschwommen);
III. 555,5—543,1 (548,9); IV. 522,8—504,2 (513,5); E.-Abs. 453,9.
Reihenfolge der Intensität: I, IV, III, II.

In 5 %iger HCl:

I. 630,0—611,6 (619,4); II. 674,8—557,6 (566,2) (verschwommen); E.-Abs. 441,3.
Reihenfolge der Intensität: I, II.

Das aus Methylalkohol-Chloroform erhaltene Präparat ergab den gleichen spektroskopischen Befund.

Kupferkomplexsalz. Zu der möglichst konzentrierten Chloroformlösung des Körpers wird eine verdünnte Lösung von Kupferacetat in Eisessig in der Hitze gegeben. Die Kupferkomplexverbindung krystallisiert sofort in prächtigen violetten Blättchen aus und ist analysenrein. Läßt sich aus Chloroform und demselben Volumen Methylalkohol umkrystallisieren.

4,415 mg Subst.: 11,325 mg CO_2, 2,570 mg H_2O, 0,618 mg CuO.

$C_{38}H_{34}N_4OCu$	Ber.	C 69,98	H 6,41	Cu 11,33
	Gef.	„ 69,96	„ 6,51	„ 11,18.

Spektroskopie in Pyridin ($^1/_{10}$ mm-Spalt):

I. 600,0—575,6 (588,2); II. 554,5—539,0 ... 529,0; E.-Abs. 445.
Reihenfolge der Intensität: I, II.

Das Komplexsalz läßt sich beim Lösen in konz. Schwefelsäure in das Rhodin zurückführen.

Magnesiumkomplexsalz. Zu der Suspension von 100 mg des Rhodins in 10 ccm absolutem Äther werden 45 ccm einer $^n/_5$-Methylmagnesiumjodidlösung derart zugegeben, daß immer nach dem Zutropfen einiger ccm geschüttelt und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt wird. Es entsteht eine prächtig grüne Lösung, nach einiger Zeit erscheinen tief violette Kryställchen mit starkem Oberflächenglanz, wahrscheinlich eine Anlagerungsverbindung, da dieselben beim Zersetzen mit H_2O schnell in Lösung gehen. Ist die Grignardlösung

Digitized by Google

völlig zugegeben, so wird sofort mit Ammonchlorid in der üblichen Weise zersetzt. Die grüne Farbe schlägt dabei nach Grünstichig-Blau um (in dicker Schicht Rot). Es wird nun durch Ausschütteln mit 2-proc. Salzsäure unverändertes Rhodin entfernt (5-proc. HCl zersetzt bereits quantitativ). Dann wird stark eingeengt, wobei die Magnesiumverbindung in violetten Nadeln krystallisiert. Sie läßt sich aus Methylalkohol umkrystallisieren (Rhomben). Ausbeute 65 mg. Die Analyse ergab Werte, auf die eine Theorie bis jetzt nicht gefunden wurde. Zur Analyse wurde bei 60°, dann bei 110° über P_2O_5 konstant getrocknet.

4,707 mg Subst.: 12,370 mg CO_2, 2,845 mg H_2O, 0,325 mg MgO. — 4,508 mg Subst.: 0,433 ccm N (22°, 721 mm).

$C_{33}H_{34}N_4OMg$	Ber.	C 75,19	H 6,89	Mg 4,61	N 10,64
	Gef.	„ 71,67	„ 6,46	„ 4,16	„ 10,54.

Spektroskopie: In Pyridin ($^1/_{10}$ mm-Spalt):

I. $\underbrace{620{,}0—595{,}0}_{607{,}3}$; II. $\underbrace{578{,}3—551{,}4}_{564{,}1}$; E.-Abs. 456,5.

In Äther: ($^1/_{10}$ mm-Spalt):

I. $\underbrace{610{,}4—578{,}3}_{599{,}5}$; II. $\underbrace{568{,}9—545{,}5}_{557{,}4}$; E.-Abs. 444,5.

Intensität bei beiden Messungen: I, II.

Das bei 110° getrocknete Präparat ergab abweichende spektroskopische Werte, war also verdorben.

Bei einem großen Überschuß von Grignardlösung und längerem Kochen mit derselben schlägt die grüne Farbe nach Rot um.

Bei der Aufarbeitung der roten Lösung in üblicher Weise wurden stark fluorescierende rote Farbstoffe beobachtet, die sich durch große Säureempfindlichkeit auszeichneten. Krystallisation wurde nicht erreicht.

Eisenkomplexsalz. Zu der gesättigten Chloroformlösung des Körpers wird eine Lösung von Ferroacetat und Kochsalz in Eisessig heiß gegeben und auf dem Wasserbad kurze Zeit erwärmt. Das Komplexsalz fällt schon in der Hitze aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und mit Eisessig, Wasser, Eisessig, Äther gewaschen. Sehr kleine, aber scharf ausgebildete, dunkelviolette Rhomben.

Spektroskopie: Das Spektrum in Pyridin ist sehr verwaschen, daher sind nur Näherungswerte angebbar ($^1/_{10}$ mm-Spalt):

I. $\underbrace{631{,}0—611{,}0}_{621{,}0}$; II. $\underbrace{588—565}_{576}$; E.-Abs. 495.

Reihenfolge der Intensität: I, II.

Dieselbe Lösung mit einem Tropfen Hydrazinhydrat versetzt, gibt folgendes schärfe Spektrum:

Digitized by Google

I. $\underbrace{585{,}0—563{,}2}_{574{,}1}$; II. äußerst schwach; Maximum bei 534; E.-Abs. 500.

Oxydation. 0,05 g Rhodin wird in 5 ccm 50-proc. Schwefelsäure gelöst und mit 5 ccm Wasser verdünnt. Dazu wird innerhalb 6 Stunden eine Lösung von 0,12 g CrO_3 zugegeben. Am nächsten Tag wird erschöpfend ausgeäthert, der Äther zweimal mit verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt und verdampft. Der Rückstand wird umsublimiert und durch Mischschmelzpunkt mit *Methyläthyl-maleinimid* identifiziert. Aus der Sodalösung wurde durch Ansäuern und Ausäthern eine Spur einer sauren Fraktion gewonnen, deren Menge zum Identifizieren zu gering war.

Über Chlorophyll[1]);

von *Alfred Treibs* und *Erwin Wiedemann.*

Mit 2 Figuren im Text.

[Aus dem Organischen Institut der Technischen Hochschule München.]

(Eingelaufen am 18. August 1928.)

Schwierige Untersuchungen über die ersten Umwandlungen des Chlorophylls führten Willstätter zu dem Ergebnis, daß *Phytochlorin* e und *Phytorhodin* g die Mg-freien Produkte totaler Verseifung von Chlorophyll a und b darstellen.[2]) Es bedurfte langer Erfahrung, die Behandlung des Chlorophylls mit Säure und Alkali so zu leiten, daß keine komplizierten Farbstoffgemische entstanden, sondern ausschließlich diese beiden Farbstoffe. Ob die Mg-Abspaltung,

[1]) III. Mitteilung zur Kenntnis der Chlorophylle. Vgl. die vorangehenden Abhandlungen.

[2]) Willstätter u. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll. S. 14. Berlin 1913.

Digitized by Google

die Verseifung der Methylester- und der Phytolestergruppe die einzigen Umwandlungen der beiden Chlorophyllkomponenten sind, ist nicht entschieden, da das Auftreten der „braunen Phase“[1]) bei der Behandlung von Chlorophyll (a und b), ebenso Phäophytin und Phäophorbid mit Alkali eine tiefere Umformung des Moleküls anzudeuten scheint.

Nach Willstätter ist Phytochlorin e, $C_{34}H_{34}O_5N_4$, eine Tricarbonsäure mit zwei freien Carboxylgruppen und einer als Lactam gebundenen, Phytorhodin g, $C_{34}H_{34}O_7N_4$, eine Tetracarbonsäure, von deren Carboxylen sich nur zwei oder drei in freiem Zustand befinden. Bei Phytochlorin e findet sich noch eine Besonderheit. Es tritt in zwei Formen, einer Lactam- und einer Lactam-hydrat-Form auf, die um ein H_2O reicher ist als obige Formel.

Wir stellten uns nun die Aufgabe, die von Phytochlorin e und Phytorhodin g durch Alkaliabbau sich ableitenden Porphyrine näher zu untersuchen und ihr Verhältnis zueinander, sowie zum Chlorin und Rhodin zu studieren. Prinzipiell sollte dabei nur von absolut reinem, wohldefiniertem Ausgangsmaterial ausgegangen werden. Deshalb haben wir Chlorin e und Rhodin g noch einmal des näheren untersucht.

Die von Willstätter beschriebenen Verseifungsmethoden haben sich am besten bewährt, sie sind ohne Abweichungen angewendet worden. Es ist uns allerdings nie gelungen, die schwachbasischen Chlorine und Rhodine gänzlich zu unterdrücken, die kurze heiße Verseifung[2]) ergab an diesen Nebenprodukten ein Minimum.

Phytochlorin e haben wir stets in einer Form gewonnen, auf die die Beschreibung der Anhydroform (a. a. O. S. 217) paßt, niemals konnten wir Andeutungen einer wesentlich abweichenden zweiten Krystallart beobachten. Das Chlorin hat sich beim Aufbewahren nicht verändert, doch sind unsere Präparate noch nicht alt genug, um über die Beständigkeit definitiv etwas aussagen zu können.

---

[1]) Chlorophyllbuch, S. 27.
[2]) Chlorophyllbuch, S. 296.

Digitized by Google

Zwecks Analyse wurde versucht, bei höherer Temperatur zu trocknen, jedoch schon beim mäßigen Erwärmen erwies sich die Substanz als verändert, wobei Gewichtsverlust eingetreten war.[1]) Wir haben darum im Hochvakuum bei Zimmertemperatur über P_2O_5 getrocknet und nur völlig unveränderte Präparate zur Analyse gebracht.

Unsere Analysen weichen daher von den von Willstätter und Mitarbeitern gefundenen Zahlen[2]) wesentlich ab. Wir haben nicht den Eindruck, daß Phytochlorin e mit Krystall-Lösungsmitteln — Wasser oder Äther kämen besonders in Frage — krystallisiert; Gewichtskonstanz war leicht zu erreichen. Phytochlorin e hat die Zusammensetzung $C_{35}H_{38}O_7N_4$ oder $C_{35}H_{40}O_7N_4$. Die Analysen stimmen besser auf C_{35} als auf C_{34}, weitere Analysen von Derivaten werden wohl die Entscheidung bringen. Die Analysen verlangen einen höheren Sauerstoffgehalt als ihn Willstätter annimmt, nämlich 7 Atome.

Man kann danach Phytochlorin e als eine Tricarbonsäure ansehen. Das von Willstätter und Utzinger[3]) beschriebene Tri-K-Salz, ebenso der Trimethylester finden so ihre Erklärung ohne die Annahme einer salz- und esterbildenden Lactamhydrat-Gruppe.

Für das Phytorhodin g gilt das gleiche wie beim Phytochlorin e. Auch hier waren bereits bei 70° spurenweise Zersetzungserscheinungen zu beobachten, weshalb auch hier die gleiche Trockenmethode wie beim Chlorin e angewandt wurde. Die Analyse gibt einen höheren Sauerstoffgehalt: $C_{35}H_{36}O_8N_4$ oder $C_{35}H_{38}O_8N_4$.

Auch hier müssen Kohlenstoff- und Wasserstoffzahl noch als unsicher angesehen werden. Die Elementaranalyse allein kann eben nicht entscheiden. Auf Grund der Bildung von Tri-K-Salz und Trimethylester hat Willstätter[4]) hier die Annahme einer Tricarbonsäure der einer Lactamhydrat-

---

[1]) Willstätter, Hocheder u. Hug, A. 371, 30ff. (1909); Willstätter u. Utzinger, A. 382, 168 (1911).

[2]) A. 382, 172 (1911); 371, 31 (1910); 354, 234 (1907).

[3]) A. 382, 173 (1911). [4]) A. 381, 188 (1911).

Digitized by Google

Dicarbonsäure bereits als wahrscheinlicher gegenüber gestellt.

Für die Funktion von Sauerstoff-Atom 7 im Chlorin e und 7 und 8 im Rhodin g ergeben sich auch Anhaltspunkte. Wie weiter unten gezeigt, gelingt es auf relativ einfache Weise, aus Phylloporphyrin wieder zu einem chlorinähnlichen Farbstoff zu gelangen. H. Fischer und A. Treibs[1]) haben bei der thermischen Zersetzung von Phylloporphyrin ein „Chlorin" und ein „Rhodin" beobachtet, außerdem sind durch H. Fischer, Treibs und Helberger[2]) durch Einwirkung von Wasserentziehungsmitteln auf Porphyrine „Rhodine" dargestellt worden. Für die Rhodine ist die Entstehung durch Austritt eines Moleküls H_2O aus dem Porphyrinmolekül sichergestellt.

Diese Versuche haben gezeigt, daß die Beziehungen von Chlorin und Rhodin zum Porphyrin recht nahe zu sein scheinen. Die in der oben zitierten Arbeit angestellten Überlegungen dürfen wohl mit einigem Vorbehalt auf Chlorin e und Rhodin g übertragen werden. Für Chlorin e ergibt sich 1 Sauerstoff, für Rhodin g 2 mit Ringfunktion. Für das Verhältnis von Chlorin e zum Rhodin g sind noch keine näheren Anhaltspunkte gegeben, das Chlorin scheint mehr Wasserstoff zu enthalten. Willstätter und Utzinger[3]) beobachteten bei der Selbstzersetzung von Chlorin e ein Rhodin, das in 5—8-proc. Salzsäure ging. Anscheinend dasselbe Rhodin der Salzsäurezahl 6 fanden wir im zersetzten, bei 70° getrockneten, Chlorin e. Übergänge der einen Reihe in die andere sind demnach möglich. Da Chlorophyll a wie auch b neutral sind und Willstätter lediglich eine Phytolester- und eine Methylester-Gruppe nachgewiesen hat, ergibt sich daraus, daß die Bildung der Tricarbonsäuren einen tieferen Eingriff als bloße Esterverseifung bedeutet.

Den Abbau mit Alkalien haben wir zunächst mit dem Ziel der Isolierung des Phylloporphyrins gemäß den An-

---

[1]) A. 466, 239 (1928). [2]) A. 466, 243 (1928).
[3]) A. 382, 169 (1911).

Digitized by Google

gaben von Willstätter durchgeführt. Unser Präparat wies einen charakteristischen spektroskopischen Unterschied gegenüber dem von Willstätter auf. Nach der spektroskopischen Beschreibung[1]) hat Phylloporphyrin zwei Banden im Rot. Während nun das bei 622 dem Grün näher gelegene Band dort als das intensivere angegeben ist, war an unserem Präparat umgekehrt das dem Infrarot nähere Band das stärker ausgeprägte.

Durch gründliche Salzsäurefraktionierung gelang die Trennung der beiden Komponenten. Nach Absonderung einer untergeordneten Menge Pyrroporphyrin, das bei 622 einen Rotstreifen besitzt, wurde reines „Phylloporphyrin" erhalten, dem der Rotstreifen bei 631 eigentümlich ist.[2])

Trotzdem dieser Streifen bei 622 in dem Willstätterschen Präparat überwiegt, wird dennoch Pyrroporphyrin nur eine Verunreinigung des Phylloporphyrins dargestellt haben, da der Streifen bei 631 eine weit geringere Intensität besitzt. Auch die übrigen Absorptionsstreifen sind charakteristisch verschieden. Phylloporphyrin-Methylester schmilzt bei 235°, während Pyrroporphyrin-Methylester bei 241° schmilzt. Das Gemisch schmilzt bei 225° oder noch tiefer. Pyrroporphyrin wurde in Übereinstimmung mit Willstätter beim Alkali-Abbau des Rhodoporphyrins erhalten, ohne Andeutung der Entstehung von Phylloporphyrin.

Das gleichzeitige Entstehen von Phyllo- und Pyrroporphyrin beim Abbau des Phytochlorin e-Rhodin g-Gemisches legte die Vermutung nahe, daß das Pyrroporphyrin, für das Willstätter höhere Bildungstemperaturen angibt, aus dem Phylloporphyrin entstünde.

Der Versuch bestätigte diese Erwartung. Durch höheres Erhitzen mit alkoholischem Kali gelingt es Phylloporphyrin quantitativ in Pyrroporphyrin umzuwandeln. Für die präparative Gewinnung von Phylloporphyrin ist es daher sehr wesentlich, die von uns festgestellte Umwandlungstemperatur nicht zu überschreiten.

[1]) Chlorophyllbuch S. 364.

[2]) Vgl. auch H. Fischer, Grosselfinger u. Stangler, A. 461, S. 230 (1928).

Digitized by Google

Diese Versuche sind mit kleiner Substanzmenge im Bombenrohr im nahtlos gezogenen Feinsilbereinsatz ausgeführt und dann auf den Autoklaven mit Silbereinsatz übertragen worden. Während man beim Bombenofen eine wohldefinierte Temperatur einhalten kann, ist beim Autoklaven, mit recht großer Temperaturdifferenz zwischen Einsatz und Ölbad, stets eine gewisse Unsicherheit der optimalen Bildungstemperatur vorhanden. Man wird wohl für jeden Apparat individuell die Bedingungen aufsuchen müssen. Bei richtiger Arbeitsweise wird Phylloporphyrin ohne mühsam zu entfernende Beimengung von Pyrroporphyrin erhalten, es sind lediglich Farbstoffe höherer Salzsäurezahl abzutrennen.

Wir haben dann das Verhalten von reinem *Phytochlorin* e und *Phytorhodin* g beim Alkali-Abbau studiert und unter den gleichen Bedingungen wie beim Chlorin e-Rhodin g-Gemisch aus Phytochlorin e *Phylloporphyrin* erhalten. Es scheint dabei keine wesentliche Rolle zu spielen, ob man mit oder ohne Pyridinzusatz arbeitet, oder unter MgO-Zusatz die Reaktion sich mit den Phyllinen vollziehen läßt. Es ist uns nicht gelungen, beim Abbau des Phytorhodin g Phylloporphyrin zu fassen, sondern es wurde als Monocarbonsäure lediglich *Pyrroporphyrin* erhalten.

Über die Zwischenprodukte des Abbaues hoffen wir bald näher berichten zu können.

H. Fischer und F. Lindner[1]) haben durch Behandeln mit Brom und anschließend mit Aceton aus Deuteroporphyrin ein Dibrom-deuteroporphyrin erhalten. Dieses Verfahren haben wir beim Pyrroporphyrin mit Erfolg angewendet. Es gelingt, ein Atom Br in das Porphyrin einzuführen. In der oben zitierten Arbeit[2]) ist die Oxydation dieses Brompyrroporphyrins beschrieben, die Brom-citracon-imid neben Methyl-äthyl-malein-imid liefert, womit die Zahl der Kohlenstoffatome im Pyrroporphyrin als C_{31} bewiesen ist. Als wir auch auf Phylloporphyrin Brom und Aceton einwirken ließen, zeigte sich, daß hier die Bromierung auch eintritt, aber zum quantitativen Verlauf wesentlich längere Zeit erfordert. Ebenso wie beim Pyrroporphyrin tritt ein Atom Brom ins Molekül zum Brom-phylloporphyrin, dessen Abbau ebenfalls *Brom-citracon-imid* ergibt, und in beiden Fällen gelingt es

[1]) H. **161**, 33 (1926). [2]) I. Mitteilung.

Digitized by Google

nach der Dehalogenierungsmethode nach Busch[1]), das Brom wieder zu entfernen unter Regenerierung der Ausgangsporphyrine. Es handelt sich also lediglich um Substitution des H-Atoms einer β-Methin-Gruppe durch Brom. Auch für Phylloporphyrin ist somit die Formel C_{31} bewiesen. Nach unsern Analysen ist Phylloporphyrin mit Pyrroporphyrin isomer, dem Phylloporphyrin kann ein Iso-porphin-System zugrunde liegen, doch ist eine Abweichung im Wasserstoffgehalt nicht ausgeschlossen, zumal die Rückverwandlung des Pyrroporphyrins in Phylloporphyrin noch aussteht. Herr Rothemund hat bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffs für Phylloporphyrin 2 Atome gefunden, für Pyrroporphyrin 3. Diese Bestimmungen sollen wiederholt und an einer größeren Anzahl von Derivaten nachgeprüft werden. Die langsame Bromaufnahme scheint zu zeigen, daß der Pyrrolkern mit freier β-Stellung an der Differenzierung der beiden Porphyrine beteiligt ist.

Bei der Gewinnung des Phylloporphyrins aus Chlorin e-Rhodin g-Gemisch haben wir einige Male ein Chlorin beobachtet, das aus ätherischer Lösung nicht in Alkali geht. Anscheinend dasselbe Chlorin entsteht, wenn Phyllo-porphyrin mit Natrium-methylat erhitzt wird. Leider haben die geringen Ausbeuten eine genauere Untersuchung des wichtigen Farbstoffes, der gut krystallisiert, noch nicht erlaubt; dies soll mit größerem Materialeinsatz nachgeholt werden.

Zur genauen spektroskopischen Beschreibung von Farbstoffen bringen wir eine neue Art ergänzender Messung in Vorschlag.

Die Messung eines einzigen Absorptionsspektrums (Maxima der Absorption) charakterisiert einen Farbstoff nicht in der wünschenswerten Weise. Z. B. sind die Absorptionsspektren verdünnter Lösungen von Phyto-chlorin e und Phyto-rhodin g prinzipiell recht ähnlich, je ein intensives Band im Rot, dann folgt je ein Band im Blaugrün

[1]) Z. Ang. 38, 521 (1925).

Digitized by Google

bzw. im Blau und die Nebenbanden sind auch ähnlich angeordnet. Und doch ist die Lösungsfarbe in einem Falle moosgrün mit roter Fluorescenz, im andern Falle weinrot mit grünlichgelbem Tingieren.

Die üblichen Konzentrations- oder die von Willstätter angewandten Schichtdicken-Serienmessungen, noch besser spektrophotometrische Messungen geben ein recht gutes Bild der Verhältnisse. Es scheint uns jedoch viel einfacher, bei relativ großer Konzentration eine einzige Messung der „Minima der Absorption" auszuführen: Die Gegenüberstellung der relativen (geschätzten) Intensitätsverhältnisse der Maxima und der Minima leistet denselben Dienst. Einige Willkür liegt natürlich in der Wahl der Konzentration, die sich jedoch ebensogut wie zur Messung der Absorptionsspektren passend finden läßt. Für die Schätzung der relativen Intensitäten existieren natürlich die gleichen Unsicherheiten, die den Erfahrungen der physiologischen Optik entsprechen, wie bei den Absorptionsspektren. So ist es z. B. schwer, die Intensität gelben mit der blauen Lichtes zu vergleichen.

Der Unterschied von Chlorin und Rhodin tritt jedoch ganz eindeutig zutage. Chlorin läßt gelbes und grünes Licht bei 582 und 550 gut durch, während beim Rhodin Rot und Violett bei 695, 624 und 488 gut durchgelassen werden. Die übrigen Stellen der Lichtdurchlässigkeit sind von untergeordneter Bedeutung. Vgl. dazu S. 290/291.

Die Messung wird durch *direktes Einstellen* der hellsten Stellen ausgeführt, die obere Zahl; die unter der Klammer befindlichen Zahlen geben die ungefähren Enden der hellen Zonen an. Das Optimum wird nicht als Mittel der Endzahlen berechnet. Wir geben die Zahlen nur in ganzen $\mu\mu$ an, bei sehr ähnlichen Farbstoffen ist das Übereinanderprojizieren mit Vergleichsprisma und Intensitätsvergleich der Spektren wesentlicher als die Festlegung der schwer meßbaren kleinen Differenzen in Bruchteilen von $\mu\mu$.

Bei Porphyrinen macht sich die bekannte Lichtempfindlichkeit bei den großen Konzentrationen störend bemerkbar. Nach sehr kurzer Zeit tritt bei 650 ein neuer Streifen auf.

Digitized by Google

Wir verwenden ausschließlich Pyridin als Lösungsmittel, da dieses als allgemeines Lösungsmittel für diese Farbstoffklassen sich eignet.

Es ist mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Fischer, auf dessen Veranlassung ich die Bearbeitung des Chlorophylls in Angriff genommen habe, für sein Interesse und seine wertvollen Ratschläge herzlichst zu danken.

Versuche.

Verseifung des Phäophytins.

In einer großen Anzahl von Verseifungsversuchen haben wir uns überzeugt, daß die von Willstätter empfohlene[1]), kurz dauernde heiße Verseifung die schonendste Methode darstellt.

Es wurden bei der Verwendung von Porzellangefäßen keine Nachteile gegenüber der Verwendung von Silbergefäßen bemerkt, jedoch erwies sich die möglichst rasche Verteilung der konzentrierten Pyridinlösung des Phäophytins in der siedenden Lauge als vorteilhaft, so daß unsere Arbeitsweise folgendermaßen gekennzeichnet ist:

Man löst 1 g möglichst kleine Partikelchen bildendes Phäophytin (das auf Nutschen abgesaugte Phäophytin ist, soweit es möglich ist, zu zerkleinern) in 4 ccm Pyridin von 70° und gibt die Lösung in einem Guß in schwach siedende methylalkoholische Kalilauge, bereitet aus 50—100 ccm Methanol und 30 g alkoholgereinigtem Ätzkali. Sie bleibt bis zur Klärung unter Luftabschluß stehen, worauf man 20—25 ccm davon zur Verseifung verwendet. 30 Sekunden nach Zugabe der Phäophytinlösung wird der Porzellan- oder Silberbecher in einen zur Hälfte mit kaltem, destilliertem Wasser gefüllten 1 Liter-Stutzen geworfen, die grüne alkalische Lösung in einen 3-Liter-Scheidetrichter gegeben, mit 1 Liter Äther überschichtet, die Substanz durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure in diesen getrieben und sofort mit Salzsäure fraktioniert. Hierbei hat es sich bewährt, das

[1]) Willstätter u. Stoll, Unters. über Chlorophyll, S. 290—293.

Digitized by Google

Chlorin e mit höchstens 4-proc. HCl abzutrennen, und das Rhodin g mit nicht höherer als 8-proc. HCl herauszuholen, um schwach basische Verunreinigungen möglichst im Restäther zu belassen. Bei der Rücküberführung der Substanz aus den sauren Auszügen in Äther ist Natriumacetat zu vermeiden, da Essigsäure im Äther die Krystallisation erschwert.

Chlorin e.[1]) Krystallisiert aus feuchtem oder mit Natriumsulfat getrocknetem Äther in großen, derben, makroskopischen, genau rechtwinklig begrenzten Tafeln. Die Krystalle sind in der Durchsicht olivgrün und in dicker Schicht braun. Die olivgrüne Ätherlösung zeigt starke tiefrote Fluorescenz und gibt $^2/_3$ der Substanz an 3-proc. Salzsäure ab. Trotz sehr vieler Verseifungen von Phäophytin wurde niemals ein Auftreten des Chlorin e in zwei verschiedenen Formen beobachtet, wie es von Willstätter und Stoll beschrieben ist, und die hier erhobenen Befunde lassen sich ungefähr auf die von Willstätter beschriebene Anhydroform übertragen, wenn man von den Analysenergebnissen absieht.

Zur Analyse wurde versucht, das Präparat unter 12 mm Hg bei 70° konstant zu trocknen. Nach 24 Stunden trat nach 5 Proc. Gewichtsabnahme kurz dauernde Konstanz auf, dann erfolgte weitere Gewichtsabnahme. Nachdem diese 10 Proc. erreicht hatte, wurde das Material untersucht. Das Spektrum in Pyridin-Äther wies eine auch sonst bei Zersetzungen auftretende Linie im Gelb auf und die Fraktionierung mit HCl ergab neben wenig unverändertem Chlorin e ein Rhodin 6, ein Chlorin 9 und viel schwarze, unlösliche Flocken[2]). Auf diesen Befund hin wurde die Trocknung im Hochvakuum vorgenommen (Quecksilberdampfstrahlpumpe) und die Temperatur nicht über 25° gesteigert. Innerhalb 18 Stunden war nach einer Gewichtsabnahme von 4,5 Proc. Konstanz erreicht. Das Präparat hatte sich dabei in keiner Weise verändert.

4,349, 4,535 mg Subst.: 10,695, 11,140 mg CO_2, 2,570, 2,645 mg H_2O. — 3,870, 3,399, 2,600 mg Subst.: 0,321, 0,281, 0,217 ccm N_2 bei 19°, 710 mm, 21°, 724 mm, 21°, 724 mm.

---

[1]) Chlorophyllbuch S. 297.

[2]) Vgl. Willstätter u. Utzinger, A. 382, 169 (1911).

Digitized by Google

$C_{34}H_{38}O_7N_4$	Ber.	C 66,41	H 6,23	N 9,12
$C_{34}H_{40}O_7N_4$		„ 66,20	„ 6,54	„ 9,09
$C_{35}H_{38}O_7N_4$		„ 67,06	„ 6,12	„ 8,95
$C_{35}H_{40}O_7N_4$		„ 66,84	„ 6,42	„ 8,92
	Gef.	„ 67,07, 67,00	„ 6,61, 6,53	„ 9,06, 9,14, 9,23.

Auf Grund der Analysen ist nur die Zahl der O- und N-Atome sicher, C_{34} unwahrscheinlich.

Rhodin g.[1]) Krystallisiert aus Äther in Drusen von derben, rhombisch begrenzten Prismen beträchtlicher Größe. Einzelkrystalle sind sehr selten. Rhodin g ist in Äther viel schwerer löslich als Chlorin e, weshalb es oft beim Salzsäure-Fraktionieren aus der ätherischen Lösung im Scheidetrichter auskrystallisiert. Die Krystalle sind undurchsichtig und haben stahlblauen Oberflächenglanz. Rhodin g löst sich in Pyridin mit rot-grünem Dichroismus und olivem Tingieren, die Farbe schlägt beim Versetzen der Lösung mit Äther wieder nach Weinrot um. Die weinrote ätherische Lösung tingiert schwach nach Olivgrün, fluoresciert aber nicht. Die Salzsäurezahl des Rhodin g ist 9.

Rhodin g verhält sich beim Trocknen bei erhöhter Temperatur stabiler als Chlorin e. Es erlitt innerhalb 24 Stunden unter 12 mm Hg bei 70° einen Gewichtsverlust von 3 Proc., worauf Konstanz eintrat. Da jedoch auch hier spurenweise Zersetzung bemerkt wurde, so wurde auch hier die Trocknung der weiteren Präparate im Hochvakuum bei 20—25° vorgenommen. Nach einem Gewichtsverlust von 0,75 Proc. innerhalb 10 Stunden trat Konstanz ein und die Präparate hatten sich in keiner Weise verändert.

5,018, 4,321 mg Subst.: 11,930, 10,310 mg CO_2, 2,725, 2,380 mg H_2O. — 4,852 mg Subst.: 0,390 ccm N_2 bei 19°, 715 mm.

Es folgen noch einige Analysen von Rhodin g, das durch heiße Verseifung von Phäophytin ohne Pyridinzusatz erhalten worden war:

4,555, 4,879[2]) mg Subst.: 10,895, 11,685 mg CO_2, 2,490, 2,562 mg H_2O. — 3,208, 3,090, 4,813[2]) mg Subst.: 0,265, 0,252, 0,402 ccm N_2 bei 20°, 711 mm, 20°, 726 mm, 21°, 711 mm.

$C_{35}H_{36}O_8N_4$	Ber.	C 65,59	H 5,67	N 8,75
$C_{35}H_{38}O_8N_4$		„ 65,39	„ 5,96	„ 8,72
	Gef.	„ 64,84, 65,07	„ 6,08, 6,16	„ 8,84, 9,04
		„ 65,23, 65,32	„ 6,12, 5,88	„ 9,08, 9,07.

[1]) Vgl. Willstätter u. Stoll, a. a. O. S. 299ff.

[2]) Bei 70° getrocknet.

Digitized by Google

Bei der alkalischen Verseifung des Phäophytins zu Chlorin e und Rhodin g entstehen diese beiden Produkte in einer Gesamtausbeute von höchstens 70 Proc. und in dem ungefähr gleichbleibenden, von Willstätter oft angeführten Verhältnis 2,5:1. Höhere Ausbeuten waren nicht zu erzielen, da selbst die allerreinsten Phäophytinpräparate geringe Mengen schwachbasischer Chlorine neben flockigen Abscheidungen liefern. So wurde stets ein Chlorin von der HCl-Zahl 9 aufgefunden (meistens dazu noch eines von höherer HCl-Zahl), das möglicherweise mit dem beim Trocknen von Chlorin e bei 70° erhaltenen identisch ist. Der Beweis dafür ist aber nicht erbracht.

Zum Alkali-Abbau von Chlorin-Rhodin-Gemischen.

Es wurde zunächst der Alkali-Abbau zu den von Willstätter und Mitarbeitern a. a. O. genau beschriebenen Stammsubstanzen Phyllo- und Pyrroporphyrin durchgeführt.

In einem ersten Versuch wurde genau nach der von Willstätter und Stoll[1]) gegebenen Vorschrift gearbeitet. Die End-Innentemperatur des Autoklaven war 155°. Es wurden erhalten aus 2,5 g Chlorin-Rhodin-Gemisch, das mit 90 ccm Pyridin und 65 g Ätzkali in 100 ccm Methanol angesetzt worden war, 0,5 g Phyllo-, 0,05 g Pyrro- und spurenweise schwächer basisches Porphyrin. Letzteres war nicht einheitlich.

In einem weiteren Versuch wurde die Temperatur auf 220° gesteigert, was zur Folge hatte, daß nur Pyrroporphyrin neben Spuren von Pyrrolbasen erhalten wurde.

In einem neuen Ansatz wurde die Innentemperatur des Autoklaven nicht über 150° gesteigert. In diesem Versuch wurde Phylloporphyrin, identisch mit dem an dieser Stelle erstmalig beschriebenen, gänzlich frei von Pyrroporphyrin, und nur vergesellschaftet mit Spuren höherer Säuren, isoliert.

Diese Versuche lassen erkennen, daß Phyllo- und Pyrroporphyrin aufeinanderfolgende Abbaustufen zu repräsentieren scheinen.

[1]) Chlorophyllbuch S. 353.

Digitized by Google

Zum Alkali-Abbau von Chlorin e.

Willstätter und Mitarbeiter[1]) erhielten aus Chlorin e durch mehrstündiges Erhitzen mit methylalkoholischer Lauge auf 140—150° in ziemlich glatter Reaktion das von ihnen gekennzeichnete Phylloporphyrin. Unsere Versuche bestätigten diesen Befund. Jedoch erhitzten wir, um möglichst wenig höhere Säuren zu erhalten, etwas höher, nämlich auf 155—158°. Von Pyrroporphyrin gänzlich freies Phylloporphyrin wurde bei Zusatz von Pyridin nicht erhalten, was in einem gewissen Gegensatz zum entsprechenden Alkali-Abbau eines Chlorin-Rhodin-Gemisches steht.[2])

Es wurde ferner der Alkali-Abbau von Chlorin e verschiedentlich variiert, und auf diese Weise ließen sich eine Anzahl verschiedener Porphyrine erhalten, die in der Form ihrer Methylester schön krystallisieren.

Zum Alkali-Abbau von Rhodin g.

Willstätter und Mitarbeiter[3]) beschrieben die Darstellung von Phylloporphyrin aus Rhodin g unter Zusatz von Pyridin. Nach Willstätter und Stoll[4]) verläuft die Umwandlung „fast glatt". Unsere Versuche haben dieses Ergebnis nicht bestätigen können. Bei einer Temperatur von 155° erhielten wir noch nicht spurenweise eine der Monocarbonsäuren; erst bei 165° gelang es, in schlechter Ausbeute Pyrroporphyrin zu isolieren, das gänzlich frei war von Phylloporphyrin. Die Versuche werden fortgesetzt.

Einzelne Versuche.

50 mg Chlorin e wurden in 3 ccm Pyridin gelöst, in eine Silberhülse gegeben und 6 ccm einer 30-proc. methylalkoholischen Kalilauge zugesetzt. Nach 4stündigem Erhitzen (wobei absichtlich die Temperatur im Verlauf einiger Stunden erst auf ihren Maximalwert gebracht

---

[1]) A. 371, 98 (1909); 382, 183 (1911).

[2]) Es ist hier zu bemerken, daß die angegebene Temperatur, bezogen auf Versuche im Einschlußrohr, genau einer Autoklaventemperatur von 150° entspricht.

[3]) A. 382, 183 (1911).

[4]) Chlorophyllbuch S. 353.

Digitized by Google

wurde) auf 155° wurde aufgearbeitet. Es wurden erhalten: 10 Proc. Pyrroporphyrin, 40 Proc. Phylloporphyrin, eine geringe Menge einer höheren Säure und nur sehr wenig flockiger Rückstand.

Der gleiche Versuch, ohne Zusatz von Pyridin, ergab ein Gemisch annähernd gleicher Teile Phylloporphyrin und einer höheren Säure, während Pyrroporphyrin fehlte.

20 mg Rhodin g wurden in 2 ccm Pyridin gelöst, in eine Silberhülse gegeben und 3 ccm einer 30-proc. methylalkoholischen Kalilauge zugesetzt. Nachdem im Verlauf von 3 Stunden bis auf 155° erhitzt worden war, wurde diese Temperatur 5 Stunden lang gehalten. Der Versuch ergab nur Spuren höherer Porphyrine neben sehr viel flockigen Abscheidungen. Phyllo- oder Pyrroporphyrin waren nicht nachzuweisen.

Der gleiche Versuch, unter Zusatz von MgO, ergab das ganz gleiche Resultat.

Der gleiche Ansatz (ohne MgO) lieferte bei Steigerung der Temperatur auf 165° in etwa 10-proc. Ausbeute Pyrroporphyrin, frei von Phylloporphyrin. Im Restäther blieben Spuren verschiedener höherer Porphyrine; auch hier war die Abscheidung von Flocken beträchtlich.

Über die Darstellung des Pyrroporphyrins und einige seiner Derivate.

Wird ein Gemisch von Chlorin und Rhodin oder Chlorin oder Rhodin allein in bekannter Weise alkalisch abgebaut, so entsteht bei einer Temperatur von 210—220° das *Pyrroporphyrin.* Seine Isolierung gestaltet sich einfach: Die dem Autoklaven entnommene, im Silbereinsatz befindliche alkalische Rohlösung wird in einen entsprechend großen Scheidetrichter gegossen, mit viel Äther überschichtet und das Porphyrin durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter HCl und unter kräftigem Umschütteln in den Äther getrieben. Um etwaige Spuren Phylloporphyrin zu entfernen, zieht man die ätherische Lösung ein paar Mal mit 0,5-proc. HCl aus; um dann das Pyrroporphyrin analog abzutrennen, benützt man etwa 1,8-proc. HCl. Die sauren Auszüge werden in bekannter Weise mit Äther gewaschen und dann in einem dritten Scheidetrichter unter Durchschütteln mit Äther mit Ammoniak neutralisiert. Die erhaltene Ätherlösung wird kurz mit Natriumsulfat getrocknet und stark

Digitized by Google

eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich das Porphyrin in schöner Krystallisation aus. Es ist im Gegensatz zu Präparaten, die aus Eisessig enthaltendem Äther gewonnen werden, aschefrei.

Die von Willstätter gegebene Beschreibung[1]) haben wir durchaus bestätigen können. Die Salzsäurezahl von Pyrroporphyrin ist 1,5.

Methylester des Pyrroporphyrins: Pyrroporphyrin wird mit methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure leicht verestert, indem man das trockene Porphyrin damit übergießt, einige Stunden stehen läßt oder kürzere Zeit damit erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgt über Äther oder Chloroform. Unverändertes Porphyrin wird aus letzteren Lösungsmitteln durch Ausschütteln mit verdünnter Natronlauge bzw. Sodalösung entfernt. Nach 2—3maligem Umkrystallisieren aus Chloroform–Methylalkohol ist der Ester analysenrein. Er bildet schöne rhombische Krystalle oder Nadeln aus Äther, die bei 241° (korr.) schmelzen. Die Salzsäurezahl des Esters ist 2,5.

Zur Analyse wurde bei 110° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe konstant getrocknet.

4,738 mg Subst.: 13,095 mg CO_2, 3,135 mg H_2O. — 2,629 mg Subst.: 0,258 ccm N_2 bei 20°, 728 mm.

$C_{32}H_{36}O_2N_4$	Ber.	C 75,54	H 7,14	N 11,02
	Gef.	„ 75,38	„ 7,40	„ 10,95.

Brom-pyrroporphyrin: Man löst 100 mg Porphyrin unter Erwärmen in 25 ccm Eisessig und titriert nach dem Erkalten 5 ccm einer Lösung von 4 g Br in 20 ccm Eisessig dazu. Die quantitative Umsetzung zum Perbromid erfolgt fast augenblicklich. Man schüttelt einige Male kräftig um, gibt dann 25 ccm Aceton zu und überläßt das Gemisch über Nacht sich selbst. Am nächsten Tag wird im Vakuum zur Trockene abgedunstet, mit Pyridin aufgenommen und dann mit HCl fraktioniert. Beim Einengen der ätherischen Lösung erhält man das Brom-porphyrin

[1]) Chlorophyllbuch S. 360.

Digitized by Google

in mikroskopisch kleinen Nädelchen. Seine Salzsäurezahl ist 7,5.

Brom-pyrroporphyrin-methylester: Man löst 30 mg Pyrroporphyrin-methylester unter gelindem Erwärmen in 3 ccm Chloroform und titriert nach dem Erkalten 1,5 ccm einer 20-proc. Lösung von Br in Eisessig hinzu. Man schüttelt kräftig um, gibt dann noch 10 ccm Aceton zu, überläßt das Reaktionsgemisch mindestens einige Stunden sich selbst und destilliert schließlich im Vakuum ab. Hierauf wird mit wenig Pyridin in Äther gebracht und mit HCl fraktioniert. Die schließlich erhaltene ätherische Lösung wird abgedunstet, der Rückstand mit Chloroform unter Zusatz eines Tropfens Pyridin aufgenommen und mittels heißen Methylalkohols krystallisiert. So erhält man den Ester in schönen Nadeln vom Schmelzp. 261° (korr.). Seine Salzsäurezahl ist 9. Die Bromierung verläuft wie beim freien Pyrroporphyrin praktisch quantitativ.

Zur Analyse wurde aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 110° zur Konstanz getrocknet.

5,128 mg Subst.: 1,844 mg AgBr.

$C_{32}H_{35}O_2N_4Br$ Ber. Br 13,61 Gef. Br 15,30.

Zur Kontrolle obiger Versuche wurde auf genau gleiche Weise Mesoporphyrin-dimethylester der Bromierung unterworfen. Das erhaltene Produkt wies einen geringen Bromgehalt auf. Seine HCl-Zahl und sein Spektrum waren mit den Konstanten des Mesoporphyrin-dimethylesters identisch.

3,758 mg Subst.: 0,150 mg AgBr.

Ber. Br 0,0 Gef. Br 1,69.

Kupfersalz des Pyrroporphyrins: 30 mg Porphyrin werden in 1 ccm Pyridin unter Erwärmen gelöst und der warmen Lösung wird das ungefähr dreifache Volumen einer heißen Lösung von Kupferacetat in Eisessig zugegeben. Alsbald ist das Porphyrinspektrum verschwunden und das Cu-Salz beginnt in feinen Nädelchen auszukrystallisieren. Nach dem Absaugen wurde es mit Eisessig, dann mit Äther gewaschen und nahm im Vakuum bei 60° rasch konstantes Gewicht an. Die Cu-Bestimmung ergab einen zu tiefen Wert und soll gelegentlich wiederholt werden.

4,367 mg Subst.: 0,483 mg CuO.

$C_{31}H_{32}O_2N_4Cu$ Ber. Cu 11,43 Gef. Cu 8,84.

Digitized by Google

Eisensalz des Pyrroporphyrinesters: 30 mg Porphyrinester werden in 1 ccm Pyridin unter Erwärmen gelöst und der noch warmen Lösung eine heiße Lösung von Ferroacetat in Eisessig zugegeben. Nach Zusatz von ein wenig Kochsalz wird das Reaktionsgemisch kurze Zeit zum gelinden Sieden erhitzt. Nach einigem Stehen scheidet sich eine schöne Krystallisation prismatisch begrenzter dünner Blättchen ab. Nach dem Absaugen wird mit Eisessig, dann mit Wasser gewaschen (bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion), und im Vakuum bei 60° zur Gewichtskonstanz getrocket. Diese ist in kurzer Zeit erreicht.

2,929 mg Subst.: 6,845 mg CO_2, 1,650 mg H_2O, 0,405 mg Fe_2O_3

$C_{31}H_{32}O_2N_5FeCl$	Ber.	Cl 63,74	H 5,53	Fe 9,57
	Gef.	„ 63,74	„ 6,30	„ 9,66.

Magnesiumsalz des Pyrroporphyrins: (Pyrrophyllin) 0,05 g Pyrroporphyrin wurden in 10 ccm Pyridin unter Erwärmen gelöst und die wieder erkaltete Lösung mit 2 ccm Grignardlösung etwa 1 Minute lang geschüttelt. Hierauf wurde in Äther gebracht, eine kleine Menge unverändertes Porphyrin mit 2-proc. HCl ausgezogen, der Restäther eingeengt und das Phyllin unter Zusatz von Petroläther krystallisiert. Es bildet sehr kleine mikroskopische Täfelchen von dreieckiger Begrenzung. Zur Analyse wurde die mit Äther–Petroläther nachgewaschene Substanz im Vakuum bei 60° zur Konstanz getrocknet.

6,406 mg Subst.: 0,509 mg MgO.

$C_{31}H_{32}O_2N_4Mg$	Ber.	Mg 4,71	Gef. Mg 4,79.

Darstellung des Phylloporphyrins und einiger seiner Derivate.

Über den oxydativen Abbau des Brom-phylloporphyrins.

Das Phylloporphyrin nach Willstätter ist ein Gemisch eines Porphyrins, auf das die Bezeichnung „Phylloporphyrin“ übertragen werden soll, mit Pyrroporphyrin. Bei der Reinigung von Phylloporphyrin „Willstätter“ nach der Äther–Salzsäure-Methode gelang die Trennung in die

Digitized by Google

beiden Porphyrine. Das Pyrroporphyrin wurde durch Spektrum, HCl-Zahl und den Mischschmelzpunkt des Methylesters, der mit anderem Material keine Depression gab, identifiziert.

Die Darstellung des reinen Phylloporphyrins erfolgt nach der Willstätterschen Alkali-Abbau-Methode, wobei die End-Innentemperatur des Autoklaven 145—150° sein muß. Dieser Wert darf weder unter- noch überschritten werden. Er entspricht, bezogen auf einen unserer Ölbad-Autoklaven von einem Liter Inhalt, dessen Innentemperatur durch einen in die Reaktionsmasse tauchenden Silbereinsatz im Deckel gemessen wird, einer Bombenofen-Temperatur von 155—157°.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt genau nach der bei der Isolierung des Pyrroporphyrins gegebenen Vorschrift.

Es sei hier bemerkt, daß als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Phylloporphyrins ein Chlorin e-Rhodin g-Gemisch oder besser Chlorin e allein verwendet wird. Nach unseren bisherigen Versuchen entsteht aus Rhodin g allein kein Phylloporphyrin.

Um aus Willstätterschem Phylloporphyrin die beiden Komponenten zu isolieren, fraktioniert man sehr sorgfältig mit Salzsäure von 0,5 Proc. Die salzsauren Extrakte werden mit Äther gründlich gewaschen, so lange, bis der letzte Waschäther keinerlei spektroskopische Andeutung von Pyrroporphyrin mehr aufweist. Die späteren salzsauren Auszüge, die mehr Pyrroporphyrin enthalten, müssen mit Wasser etwas verdünnt werden, um eine quantitative Abtrennung zu erreichen.

Im übrigen ist das Gemisch der Bromderivate und Methylester wegen der größeren Differenz der Salzsäurezahlen leichter zu trennen.

Phylloporphyrin krystallisiert aus Äther in langen zugespitzten Prismen. Seine HCl-Zahl ist 0,3. Es ist in seiner Farbe in Lösungsmitteln und in seiner Löslichkeit dem Pyrroporphyrin äußerst ähnlich. In Eisessig ist es

Digitized by Google

nur wenig mehr löslich als Pyrroporphyrin, hingegen besitzt sein Chlorhydrat die schon von Willstätter beschriebene große Löslichkeit. Der schärfste Unterschied ist der spektroskopische. Während Krystallisationen von Pyrroporphyrin blauviolette Farbe zeigen, sind Krystallisationen von Phylloporphyrin rötlich-violett. Ferner krystallisiert Pyrroporphyrin aus ätherischer Lösung beim Einengen erst nach starker Übersättigung aus, während Phylloporphyrin nicht zur Bilduug übersättigter Lösungen neigt.

Zur Analyse wurde nach doppelter HCl-Fraktionierung aus Äther krystallisiert und im Vakuum bei 110° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4,162 mg Subst.: 11,405 mg CO_2, 2,680 mg H_2O. — 6,192 mg Subst.: 0,622 ccm N_2 (20°, 723 mm).

$C_{31}H_{34}O_2N_4$	Ber. C 75,26	H 6,93	N 11,34
	Gef. „ 74,74	„ 7,21	„ 11,13.

Phylloporphyrinmethylester: Die Veresterung gelingt leicht mit methylalkoholischer Chlorwasserstoffsäure. Sie wird ganz analog der des Pyrroporphyrins ausgeführt, weshalb darauf verwiesen sei. Man erhält den Ester aus Chloroform–Methylalkohol in spitzen Prismen oder aus Äther in langen, seideglänzenden Nadeln. Seine HCl-Zahl ist 0,9, der scharfe Schmelzpunkt liegt bei 235° korr.

Zur Analyse wurde aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert und im Vakuum bei 110° zur Konstanz getrocknet.

4,368 mg Subst.: 12,070 mg CO_2, 2,820 mg H_2O. — 3,414 mg Subst.: 0,336 ccm N_2 (21°, 718 mm).

$C_{32}H_{36}O_2N_4$	Ber. C 75,54	H 7,14	N 11,02
	Gef. „ 75,36	„ 7,23	„ 10,80.

Brom-phylloporphyrin: Man löst 100 mg Porphyrin unter Erwärmen in 25 ccm Eisessig und titriert nach dem Erkalten 5 ccm einer Lösung von 4 g Brom in 20 ccm Eisessig dazu. Da die Brom-Substitution des Phylloporphyrins nicht wie die des Pyrroporphyrins schnell und fast quantitativ verläuft, so ist es hier wesentlich, das Reaktionsgemisch mindestens einige Stunden stehen zu lassen und

Digitized by Google

mehrmals kräftig durchzuschütteln. Nach längerem Stehen werden etwa 25 ccm Aceton zugegeben, worauf man wiederum einige Stunden stehen läßt. Schließlich wird im Vakuum zur Trockne verdunstet, mit wenig Pyridin aufgenommen, in Äther gebracht und fraktioniert. Meistens hat man bei dieser Gelegenheit nur sehr wenig Ausgangsmaterial und etwas Flocken abzutrennen. Die Ausbeute beträgt 70 bis 85 Proc. d. Th. Das gebromte Porphyrin krystallisiert aus chloroformhaltigem Äther in feinen Nädelchen. Die Salzsäurezahl ist 4.

Zur Analyse wurde bei 110° im Vakuum konstant getrocknet.

4,900 mg Subst.: 1,767 mg AgBr.

$C_{31}H_{33}O_2N_4Br$ Ber. Br 13,95 Gef. Br 15,35.

Brom-phylloporphyrin-methylester: Die Darstellung erfolgt ganz analog der des Brom-pyrroporphyrin-esters[1]), nur hat man auch hier wegen der langsamer verlaufenden Br-Aufnahme nach der Zugabe des Halogens längere Zeit stehen zu lassen. Ausbeute fast quantitativ. Schöne Nadeln aus Chloroform–Methylalkohol. Die Salzsäurezahl ist 4,5.

Zur Analyse wurde das aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisierte Material im Vakuum bei 110° zur Konstanz getrocknet.

4,926 mg Subst: 1,603 mg AgBr.

$C_{32}H_{35}O_2N_4Br$ Ber. Br 13,61 Gef. Br 13,85.

Kupfersalz des Phylloporphyrins: 30 mg reinsten Porphyrins werden in 1 ccm Pyridin gelöst (unter Erwärmen) und der warmen Lösung das ungefähr dreifache Volumen einer heißen Lösung von Kupferacetat in Eisessig zugegeben. Nach kurzem Stehen beginnt das Kupfersalz in feinen Nadeln auszukrystallisieren. Nach dem Absaugen wird es mit Eisessig, dann Äther nachgewaschen und im Vakuum bei 60° zur Konstanz getrocknet.

4,404, 4,356 mg Subst.: 0,570, 0,694 mg CuO.

$C_{31}H_{32}O_2N_4Cu$ Ber. Cu 11,43 Gef. Cu 10,34, 12,74.

Eisensalz des Phylloporphyrin-methylesters: Die Darstellung desselben erfolgt genau nach der beim Pyrroporphyrin an-

[1]) Die bromierten freien Porphyrine lassen sich natürlich auch auf übliche Weise verestern.

Digitized by Google

gegebenen Vorschrift. Die aus Pyridin–Eisessig erhaltenen Krystalle sind zugespitzte Prismen. Sie werden nach dem Absaugen mit Eisesig, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion gewaschen und im Vakuum bei 60° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4,942 mg Subst.: 11,525 mg CO_2, 2,655 mg H_2O, 0,672 mg Fe_2O_3. — 3,678 mg Subst.: 0,690 mg AgCl.

$C_{31}H_{33}O_2N_4FeCl$	Ber. C 63,74	H 5,53	Fe 9,57	Cl 6,08
	Gef. „ 63,60	„ 6,01	„ 9,52	„ 4,64.

Oxydativer Abbau von Brom-phylloporphyrin.

Der Abbau wurde genau nach der von H. Fischer und Lindner[1]) gegebenen Vorschrift ausgeführt. 100 mg Porphyrin wurden in 20 ccm Schwefelsäure von 30 Proc. gelöst und dann in der Kälte 0,22 g Chromsäure, gelöst in Wasser, im Verlauf eines halben Tages tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann über 24 Stdn. sich selbst überlassen und dann wie üblich aufgearbeitet. Es wurden isoliert:

1. *Methyl-äthyl-maleinimid*, 0,015 g reinstes, zweimal im Hochvakuum umsublimiertes Material, das mit anderem keine Schmelzpunkts-Depression ergab und etwa 0,01 g weniger reines. Die theoretische Ausbeute an Imid für *einen* Pyrrolkern beträgt 0,023 g.

2. Eine aus Äther–Petroläther in prismatisch begrenzten Blättchen krystallisierende Säure, die, halogenfrei, bei 99° schmolz. Sie wurde durch Mischschmelzpunkt, welcher keine Depression ergab, identifiziert mit dem *Anhydrid* der *Hämatinsäure*; letzteres wurde erhalten aus dem Imid der Hämatinsäure durch 2stündiges Kochen in Barytwasser, Ansäuern, Überführen in Äther und Krystallisieren aus Äther–Petroläther. Von dem Anhydrid der Hämatinsäure wurden 0,005 g isoliert. Somit ist ein weiterer Pyrrolkern als in β-Stellung mit CH_3– und $-C_2H_4COOH$ substituiert festgestellt.

Da bei diesem Versuch der das Bromatom enthaltende

[1]) H. **161**, 33 (1926).

Digitized by Google

Kern nicht gefaßt worden war, wurde in einem zweiten Versuch eine größere Menge des gebromten Porphyrins der Oxydation unterworfen. So wurden 0,75 g Porphyrin mit 1,6 g Chromsäure oxydiert. Es wurden isoliert:

1. 90 mg reinstes, zweimal im Hochvakuum umsublimiertes *Methyläthyl-maleinimid*, das mit anderem Material keine Schmelzpunkts-Depression ergab, und 30 mg weniger reines Material.

2. 18 mg reinstes, zweimal im Hochvakuum umsublimiertes und darauf aus Äther–Petroläther umkrystallisiertes Brom-citracon-imid, das mit anderem Material keine Schmelzpunkts-Depression ergab. Die Imide wurden durch fraktionierte Sublimation voneinander getrennt.

Phylloporphyrin besitzt demzufolge 31 C-Atome und ist isomer mit dem Pyrroporphyrin unter der noch nicht völlig gesicherten Annahme, daß die beiden Porphyrine die gleiche Wasserstoffatomzahl besitzen. Der saure Pyrrolkern wurde bei diesem Abbau nicht identifiziert.

Dehalogenierung von Brom-phylloporphyrin.

Sie wurde nach der von Busch[1]) gegebenen Vorschrift versucht. 20 mg gebromtes Porphyrin wurden in 5 ccm Methylalkohol suspendiert, 1 ccm alkoholische Kalilauge zugegeben und ein wenig Pd-Calciumcarbonat eingetragen. Dann wurden 2 Tropfen Hydrazinhydrat zugegeben und einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches ergab Phylloporphyrin, das durch Spektrum, Salzsäurezahl und Mischschmelzpunkt des Esters, welcher keine Depression ergab, identifiziert wurde.

Überführung des Phylloporphyrins in Pyrroporphyrin.

Man gibt 50 mg Phylloporphyrin in eine Silberhülse, fügt dann 3 ccm Pyridin dazu und 5 ccm 30-proc. methyl-

[1]) Z. Ang. 38, 521 (1925).

Digitized by Google

alkoholische Kalilauge. Nach ungefähr 2—3 stündigem Erhitzen auf 190—200° im Bombenrohr wird über Äther–Salzsäure aufgearbeitet. Der Versuch ergibt reines Pyrroporphyrin in einer fast 90 Proc. erreichenden Ausbeute, das in Form seines Methylesters mit anderweitig gewonnenem Pyrroporphyrin-methylester keine Mischschmelzpunkts-Depression zeigte.

Unter dem Einfluß von 25-proc. kolloidalen Palladium „Kalle" erfolgt obige Umlagerung bereits bei mehrstündigem Erwärmen des gleichen Ansatzes im Wasserbad. Hierbei wurden Spuren Rhodin beobachtet.

Überführung von Brom-phylloporphyrin in Pyrroporphyrin.

50 mg des gebromten Porphyrins werden in 2 ccm Pyridin gelöst und 5 ccm 30-proc. methylalkoholische Kalilauge zugegeben. Dann erwärmt man 6—8 Stunden im Wasserbad. Es entsteht mit über 70-proc. Ausbeute Pyrroporphyrin, das in allen Eigenschaften mit auf andere Weise gewonnenem übereinstimmte.

Chlorin des Phylloporphyrins (Phyllochlorin).

Bei der Darstellung des Phylloporphyrins wurde mehrfach ein Chlorin von der HCl-Zahl 6,5 beobachtet, das sich nicht aus Äther in verdünntes wäßriges Alkali überführen ließ. Anscheinend das gleiche Chlorin ließ sich aus Phylloporphyrin durch Erhitzen mit Na-Methylat erhalten. Es zeigte spektroskopisch und im Verhalten gegen 5-proc. HCl sowie gegen Alkali keine Abweichung gegenüber dem durch Abbau erhaltenen. Dieses Chlorin ist weitgehend dem Chlorin e ähnlich. Außer einem analogen Spektralbefund zeigt Phyllochlorin die gleiche Farbe in Lösungsmitteln und besitzt in Lösung die gleich schöne tiefrote Fluorescenz wie Chlorin e. Phyllochlorin krystallisiert aus Äther in rhombischen Täfelchen. Leider ist der interessante Körper vorläufig noch ziemlich schwer zugänglich; größerer Materialeinsatz dürfte jedoch in Bälde seine Untersuchung erleichtern.

Spektren

von Chlorin e, Rhodin g, Phylloporphyrin usw. (gemessen mit dem Zeissschen Gitterspektroskop). Zur Messung wurden die Substanzen in wenig Pyridin event. unter Erwärmen gelöst und mittels Zusatz

Digitized by Google

reinen Äthers auf die geeignetste Konzentration eingestellt. Die Mittelwerte beim Chlorin und Rhodin sind gemessen, *nicht* interpoliert.

Chlorin e: I. $\underbrace{682{,}0-648{,}3}_{665{,}8}$ ... 630 etwa (äußerst schw. Nachsch.)

II. $\underbrace{617{,}0-601{,}0}_{610{,}3}$; III. $\underbrace{562{,}0-557{,}0}_{559{,}5}$; IV. $\underbrace{536{,}5-527{,}5}_{532{,}0}$;

V. $\underbrace{512{,}5-487{,}0}_{499{,}0}$; E.-Abs. 436.

Intensität: I, V; II, IV; III.

Rhodin g: I. $\underbrace{667{,}0-640{,}5}_{653{,}5}$; II. $\underbrace{607{,}5-592{,}0}_{599{,}0}$; III. $\underbrace{573{,}0-550{,}0}_{562{,}5}$;

IV. $\underbrace{536{,}0-515{,}5}_{525{,}0}$; E.-Abs. 457,0 etwa. Das ganze Spektrum ist unscharf.

Intensität: I; IV, II, III.

Phylloporphyrin: I. $\underbrace{633{,}4-628{,}8}_{630{,}7}$ ... 618,4; II. $\underbrace{605{,}5-602{,}6}_{604{,}0}$;

III. 595,7 ... 589,0 ... $\underbrace{577{,}6-572{,}1}_{574{,}9}$ ... 564,2; IV. $\underbrace{542{,}7-529{,}4}_{536{,}0}$;

V. $\underbrace{516{,}1-485{,}5}_{500{,}5}$; E.-Abs. 449.

Intensität: V, III, IV, I; II.

Hämochromogen des Phylloporphyrins: I. $\underbrace{557{,}5-553}_{555{,}1}$...$\underbrace{551{,}2-547}_{549{,}1}$;

II. 531 ... $\underbrace{526{,}7-519{,}4}_{522{,}9}$ ... 511,5; E.-Abs. 453. Streifen II relativ intensiv.

Phyllophyllin: I. $\underbrace{594{,}7-589{,}0}_{591{,}5}$ ... $\underbrace{583{,}5-578{,}6}_{580{,}8}$;

II. $\underbrace{561{,}7-540{,}8}_{547{,}0}$ ... 532,2; III. $\underbrace{511{,}5-492{,}5}_{501{,}5}$; E.-Abs. 433.

Intensität: II; I, III.

Brom-phylloporphyrin: I. 634; II. $\underbrace{593{,}0-572{,}3}_{583{,}0}$;

III. $\underbrace{551{,}0-536{,}0}_{543{,}5}$; IV. $\underbrace{522{,}0-492{,}0}_{506{,}0}$; E.-Abs. 446. Das ganze Spektrum ist sehr unscharf.

Intensität: IV; II, III; I.

Digitized by Google

Phyllochlorin aus Phylloporphyrin: I. 622,0—629,0 (645,0) ... 614,0 ; II. 607 ... 599,5—584,8 (592,2) ; III. 566,2 ; IV. 554,5 ... 548,5—543,5 (546,0) ... 537,5 V. 531,5 ... 525,5—519,5 (522,2) ; VI. 511,5—478,0 (494,5) ... 466,5 ; VII. 456; E.-Abs. 438,5.

Intensität: I, VI; II, V, IV; III, VII.

Pyrroporphyrin: I. 625,0—619,6 (622,5) ... 610,1 ; II. 598,5—594,6 (596,2) ; III. 582,0—573,1 (577,0) ... 570,0—563,3 (567,6) ... 560,2—557,6 (559,2) ; IV. 537,0 ... 532,4 – 519,1 (526,2) ; V. 507,2—480,8 (493,1) st. ; VI. 468,5; E.-Abs. 443.

Intensität: V, IV, I, III; II, VI.

Hämochromogen des Pyrroporphyrins: I. 551,2—547,1 (546,5) .. 541,8 .. 534,1; II. 527,8 ... 519,9—514,2 (517,0) ... 502,8 ; III. 480; E.-Abs. 439.

Brom-pyrroporphyrin: I. 623,7—619,1 (621,5) ; II. 597,6—593,6 (595,5) III. 582,5 ... 569,5—565,1 (567,3) ; IV. 541,5—526,5 (533,5) ; V. 512,5—487,5 (498,5) ; E.-Abs. 437.

Intensität: IV, V, III, I; II.

Pyrrophyllin: I. 585,7—580,1 (582,9) ... 572,6 ; II. 560,0 ... 551,0—532,3 (540,7) unscharf; E.-Abs. 422,0 scharf.

Intensität: I, II.

Messungen der Absorptionsminima.

Das Prinzip dieser neuartigen Meßmethode besteht darin, daß zum Zwecke besserer Charakterisierung der fraglichen Farbstoffe statt der Absorptionen einer relativ sehr verdünnten Lösung die Durchlässigkeiten einer ziemlich konzentrierten Lösung gemessen werden. Die Methode dürfte für den Vergleich von Porphyrinen und von Pyrrolfarbstoffen anderer spektraler Eigenschaften (Chlorine, Rhodine) von Bedeutung sein. Um diese Spektren der Minima von den

Digitized by Google

Absorptionsspektren zu unterscheiden, werden die Zahlenwerte umgekehrt geschrieben, d. h. die Mittenmessung steht *über* der Anfangs- und Endmessung. Da die Methode relativ konzentrierte Lösungen erfordert, sind Messungen in Äther nur bei großer Schichtdicke möglich; um die dadurch bedingten Unbequemlichkeiten zu vermeiden, arbeitet man am besten in reinem Pyridin. Hierbei ist zu beachten, daß Lösungen von Porphyrinen sich durch die Belichtung während der Messung zersetzen, derart, daß bei ungefähr 653 ein dunkler Streifen auftritt. Es darf deshalb nur eine frisch angesetzte Lösung, die bis zur Messung vor Belichtung zu schützen ist, verwendet werden und außerdem hat die Messung schnell zu erfolgen. Bei Chlorinen und Rhodinen wurde bislang eine derartige Erscheinung nicht beobachtet.

Chlorin e: I. $\overset{712}{\overbrace{729-693}}$; II. $\overset{626{,}5}{\overbrace{630{,}5-622}}$; III. $\overset{582}{\overbrace{599-567}}$;
IV. $\overset{550}{\overbrace{555-545}}$; V. $\overset{525}{\overbrace{527{,}5-522{,}5}}$; VI. $\overset{467}{\overbrace{477-457}}$.
Intensität: III, IV; I, VI, V, II.

Rhodin g: I. $\overset{695}{\overbrace{735-673}}$; II. $\overset{624}{\overbrace{638-612}}$; III. $\overset{587}{\overbrace{589-585}}$;
IV. $\overset{547}{\overbrace{549-544}}$; V. $\overset{488}{\overbrace{507-467}}$.
Intensität: II, V, I; III, IV.

Ätioporphyrin: I. $\overset{640}{\overbrace{720-632}}$; II. $\overset{603}{\overbrace{606-600}}$; III. $\overset{591}{\overbrace{593-589}}$;
IV. $\overset{551}{\overbrace{555-547}}$.
Intensität: I, II, IV, III.

Pyrroporphyrin: I. $\overset{638}{\overbrace{720-631}}$; II. $\overset{603}{\overbrace{606-600}}$; III. $\overset{591}{\overbrace{592-589}}$;
IV. $\overset{551}{\overbrace{554-548}}$.
Intensität: I, II, IV, III.

Phylloporphyrin: I. $\overset{646}{\overbrace{720-623}}$; II. $\overset{612}{\overbrace{615-609}}$; III. $\overset{657}{\overbrace{659-655}}$.
Intensität: I, II, III.

Digitized by Google

Rhodoporphyrin: I. 651 (720—637); II. 606 (622—594); III. 561 (563—559); IV. 464 (471—459).

Intensität: I, II; IV, III.

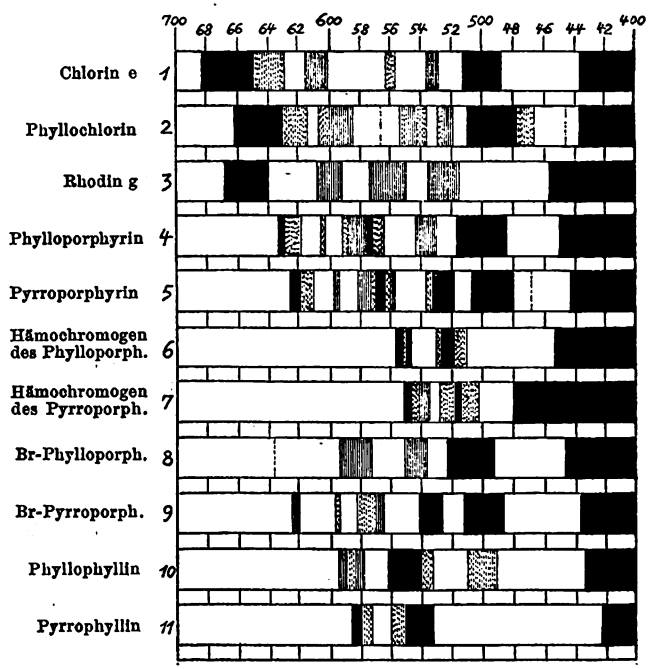


Fig. 1.

Mesorhodin[1]): I. 672 (730—650); II. 611 (624—598); III. 568 (572—564); IV. 533 (535—531); V. 475 (480—466).

Intensität: II, I, V, III, IV.

Pyrrorhodin[2]): I. 672 (725—656); II. 612 (625—599); III. 572 (576—568); IV. 534 (537—531); V. 475 (480—470).

Intensität: II, I, V, III, IV.

[1]) A. 466, 254 (1928). [2]) A. 466, 253 (1928).

Digitized by Google

Mit Pyrrorhodin identisch ist das Phyllorhodin. Pyrrorhodin und Mesorhodin zeigen mit Phytorhodin g große Ähnlichkeit, jedoch dominieren beim Rhodin g deutlich II, I, V, während III und IV wesentlich lichtschwächer sind. Die Spektren der Minima von Rhodin g und den synthetischen Rhodinen verhalten sich zueinander etwa wie die Absorptionsspektren von Protoporphyrin und Mesoporphyrin.

Wir halten die von Willstätter verwendeten schematischen Abbildungen der Spektren für sehr geeignet, unsere spektroskopischen Zahlen zu illustrieren.

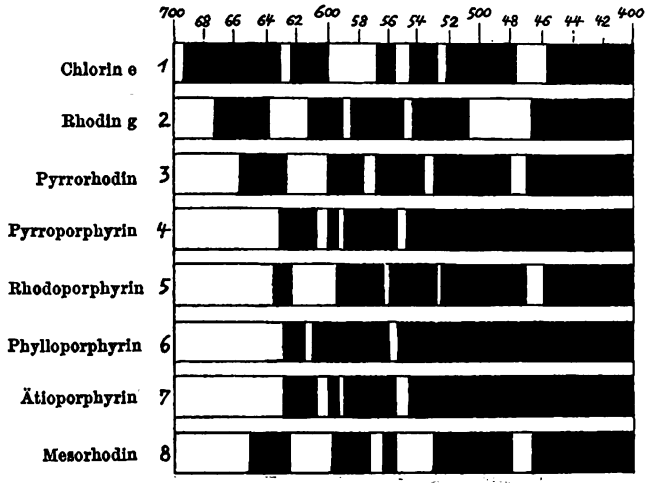


Fig. 2.

Berichtigung.

Band 465, S. 265 muß es heißen:

(Geschlossen am 13. Oktober 1928.)

Digitized by Google